# Die spezifische Wärme des Wasserstoffs nach neueren Molekülmodellen.

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von

**Hartmut Kallmann**

aus Berlin.

---

Tag der Promotion: 16. November 1920.

Gedruckt in der Buchdruckerei von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Referenten:

Prof. Dr. M. Planck

Prof. Dr. Rubens.

# Einleitung.

Im Anschluß an seine erfolgreiche Atomtheorie hat Bohr[1] bekanntlich ein Modell des Wasserstoff-Moleküls gegeben. Debye[2] berechnete an der Hand des Bohrschen Modells die Dispersion des Wasserstoffs und erhielt eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn er dem Modell die durch die Quantentheorie geforderten Dimensionen gab. Soll man aber ein solches Modell als ein wirkliches Abbild des Wasserstoff-Moleküls gelten lassen, so müßten auch die andern physikalischen Eigenschaften des Wasserstoff-Gases sich richtig, das heißt mit der Erfahrung übereinstimmend, aus ihm berechnen lassen. Die Berechnung der andern physikalischen Eigenschaften ergibt aber keine so gute Übereinstimmung wie die der Dispersion.

Bekanntlich zeigt Wasserstoff ein diamagnetisches Verhalten, das Bohr-Debyesche Modell liefert hingegen einen starken paramagnetischen Effekt[3]. Nach dem Bohr-Debyeschen Modell ergibt eine Bestimmung der Dissoziationswärme des $H_2$-Gases 62000 cal, der wahre Wert dagegen liegt bedeutend höher, etwa zwischen 90—100000 cal[4]. Auch neuere Messungen von Franck und Fräulein Krüger[5] über die Dissoziations- und Ionisationsspannungen des Wasserstoffs ergaben charakteristische Abweichungen von den Werten des Bohr-Debyeschen Modells.

In jüngster Zeit hat nun Planck[6] eine Erweiterung des Modells vorgenommen. Er weist darauf hin, daß es eine einseitige Bevorzugung einer Quantenzahl sei, wenn man für die Elektronen im Molekül nur Kreisbewegungen zuläßt. Man käme

---

[1] N. Bohr, Phil. Mag. 26, S. 857, 1913.

[2] P. Debye, Münch. Ber. 1915, S. 1.

[3] Honda und Okubo, Phys. Rev. 13, S. 6, 1919.

[4] W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1918, S. 153; Langmuir, Zeitschr. f. Elektro-Chem., S. 217, 2917.

[5] Franck, Knipping und Krüger, Verh. d. Phys. Ges. 21, S. 728, 1919.

[6] Planck, Berl. Akad. Ber. 1919.

vielleicht zu einer besseren Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man auch die Schwingungen der Elektronen längs ihrer Verbindungslinie berücksichtige. Dementsprechend nimmt Planck auch Moleküle mit pendelnden Elektronen als möglich an. Eine angenäherte Berechnung der Dissoziationswärme an Hand dieses Modells liefert nach der sogenannten zweiten Quantentheorie den etwas zu großen Wert von 140000 cal.

Diese mit den Erfahrungen noch nicht völlig übereinstimmenden rechnerischen Ergebnisse der Modelle lassen es wünschenswert erscheinen, diese Modelle auch noch hinsichtlich anderer physikalischer Erscheinungen zu prüfen. Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Planck eine genaue Untersuchung der spezifischen Wärme des Wasserstoffs, soweit sie von der Bewegung der Kerne herrührt, auf Grund des Bohr-Debyeschen, von Planck erweiterten Modells durchgeführt. Das ist der Gegenstand vorliegender Arbeit.

Es ergab sich nämlich, daß eine strenge Anwendung der bisherigen Formel für die spezifische Wärme auf das Bohr-Debyesche Modell gar nicht möglich ist. Bei Prüfung der Modelle durch Berechnung der spezifischen Wärme tritt noch insofern ein Unterschied gegen die andere Prüfungsmethode auf, als auch die Bewegung der Kerne durch Quantengesetze geregelt wird.

Bekanntlich liefert die kinetische Gastheorie für die spezifische Wärme eines zweiatomigen Gases $\frac{5}{2} N \cdot K = \frac{5}{2} R$ (N = Arogradosche Zahl, K = Boltzmannsche Konstante, R = Gasstante). Dabei ist das Molekül angenähert als starre Hantel gedacht. Es besitzt daher nur fünf Freiheitsgrade der Bewegung, drei der Translation und zwei der Rotation, wobei man die Drehung um die Molekelachse wegen eines zu kleinen Trägheitsmomentes um diese nicht mit zählt. Die Tatsache nun, daß die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen nur den Wert $\frac{3}{2} R$ hat und erst allmählich zwischen 60° und 300° absolut auf $\frac{5}{2} R$ steigt, suchte man, was zuerst Nernst[1] anregte, durch Anwendung der Quantentheorie auf die Rotation der Kerne zu erklären.

Behandelt man nun die Bewegung der Kerne nach den Gesetzen der ersten respektive zweiten Quantentheorie, so ist

[1] W. Nernst, Zeitschr. f. Elektro-Chem. 18, 1912.

es konsequenterweise notwendig, auch dieselbe Theorie auf die Bewegung der Elektronen anzuwenden. Im Folgenden wird die Berechnung sowohl nach der ersten, wie nach der zweiten Quantentheorie durchgeführt. Man erzielt dadurch einerseits eine umfassendere Prüfung des Molekülmodells, andererseits erhält man einen weiteren Beitrag zur Klarstellung der wichtigen Frage, ob bei den Strahlungsvorgängen Absorption und Emission unstetig sind, oder ob nur der Vorgang der Emission ein quantenhafter ist.

Bevor ich aber an der Hand des oben erwähnten Modells eine Berechnung der spezifischen Wärme durchführe, sei ein kurzer Rückblick auf die bisherigen Arbeiten gestattet, die das Problem der spezifischen Wärme des $H_2$-Gases behandeln.

Als Grundlage der theoretischen Abhandlung darüber dienen zwei experimentelle Arbeiten von Eucken[1] und von Scheel und Heuse[2]. Drei Punkte der Temperatur-Kurve der spezifischen Wärme haben Scheel und Heuse bestimmt (Tabelle I, Spalte 3). In demselben Temperaturgebiet hat auch Eucken mehrere Messungen ausgeführt (Tabelle 1, Spalte 2).

Tabelle 1.

| T | Eucken | Scheel und Heuse | T | Eucken | Scheel und Heuse |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 0,000 | | 91 | 0,136 | |
| 50 | 0,015 | | 92 | | 0,180 |
| 65 | 0,030 | | 100 | 0,222 | |
| 70 | 0,060 | | 110 | 0,323 | |
| 80 | 0,081 | | 196,5 | 0,711 | |
| 82 | 0,106 | | 197 | | 0,707 |
| 85 | 0,116 | | 273,1 | 0,937 | |
| 90 | 0,141 | | 289 | | 0,956 |

Über die Genauigkeit der Messungen läßt sich soviel sagen, daß bei tiefen und hohen Temperaturen die angegebenen Werte nicht viel von den wahren verschieden zu sein scheinen. Nach einer Bemerkung von Nernst sollen Euckens Messungen alle

[1] Eucken, Berl. Akad. Ber. 1912, S. 141.
[2] Scheel und Heuse, Annal. 40, S. 473, 1913.

etwas zu groß sein. Nach Mitteilung von Eucken[1] soll es dagegen bei 200° trotz der guten Übereinstimmung zwischen seinem Ergebnis und dem von Scheel und Heuse durchaus möglich sein, daß der wahre Wert um etwa 10% höher liegt.

Im Anschluß an seine Messungen hat Eucken eine theoretische Bestimmung der Kurve versucht. Er gelangte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da er die Plancksche Strahlungsformel anwendet, und diese nur für Gebilde gilt, deren Schwingungszahl $\nu$ von der Temperatur und auch von der Energie unabhängig ist, eine Bedingung, die bei der Rotation einer angenähert starren Hantel nicht erfüllt ist.

Diesem Umstand versuchten Einstein und Stern[2] dadurch Rechnung zu tragen, daß sie die Energie des Dipols gleich der Energie setzten, wie sie sich aus der Planckschen Formel ergibt.

$$\varepsilon = 2J\pi^2\nu^2 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\varkappa T}} - 1} + h\nu a$$

($a$ gleich o oder $^1/_2$, je nachdem, ob man nach der ersten oder zweiten Quantentheorie rechnet). Durch Differenzieren bestimmten sie dann die Abhängigkeit der $\nu$ von $T$. Obwohl dieser Weg aus demselben Grund nicht einwandfrei ist, stellt die für $a = {}^1/_2$ resultierende Formel die Messungen gut dar.

Nunmehr wurden aber die Untersuchungen streng nach den Grundsätzen der Quantentheorie durch Bestimmung des Integrals $\int\int dp\,dq = nh$ durchgeführt. Diese Arbeiten lassen sich danach unterscheiden, ob sie von einem schematisierenden Hantelmodell oder dem bis dahin einzig existierenden Molekül-Modell von Bohr-Debye ausgehen. Des weiteren sind die Arbeiten danach zu klassifizieren, ob sie die sogenannte erste oder zweite Quantentheorie zugrunde legen. Die erste Theorie nimmt bekanntlich die Emission und Absorption als quantenhaft an und sieht infolgedessen nur die quantenmäßig ausgezeichneten Bahnen als möglich an. Nach der zweiten Theorie ist die Absorption stetig und nur die Emission quantenmäßig; dementsprechend sind in diesem Fall alle Zustände möglich, nur in der statistischen Verteilung tritt bei den Quantenenergien ein Sprung ein.

---

[1] Jahrbuch für Radioaktivität 1920.

[2] Einstein und Stern, Annal. 40, S. 551, 1913.

Ein weiterer Unterschied der einzelnen Arbeiten besteht in der Art, wie sie die zwei Rotations-Freiheitsgrade des Modells berücksichtigen. Ehrenfest[1], Holm[2] und Weyßenhoff[3] behandeln das Problem als eins mit nur einem Freiheitsgrad und multiplizieren das Resultat mit zwei. Dies ist zwar willkürlich, entsprach aber dem damaligen Stand der Theorie, da damals die Quantentheorie noch nicht auf mehrere Freiheitsgrade erweitert war. Ehrenfest, der nach der ersten Theorie und ohne Nullpunktsenergie rechnet, erhält eine Kurve, die ein schwaches Maximum, das größer als der Äquipartitionswert ist, zeigt. Nimmt man Nullpunktsenergie an, so wird, wie Weyßenhoff[3] gezeigt hat, an dem Ergebnis nichts geändert. Die Ehrenfestsche Rechnung aber auf Grund der zweiten Theorie haben Holm[2] und Weyßenhoff[3] mit dem Resultat ausgeführt, daß sie zwar kein Maximum, aber doch bei mittleren Temperaturen einen zu großen Wert erhalten.

Die auf mehrere Freiheitsgrade erweiterte Quantentheorie wenden zunächst Planck[4], Reiche[5] und Frau Rotszayn[6] an. Reiche führt nach der ersten Theorie die Quantelung des Hantelmodells im Magnetfeld aus, um so das sogenannte entartete Problem als Grenzfall eines nicht entarteten zu behandeln. Er berechnet dann mehrere Kurven unter Annahme von positiven und negativen Drehungen mit und ohne Nullpunktsenergie. Er erhält aber nur dann ein befriedigendes Ergebnis, wenn er die, wie er sagt, etwas künstliche Annahme macht, daß alle Nullzustände von $n_2$ verboten sind. Dieselbe Kurve erhält Frau Rotszayn nach der Reicheschen Methode aber auf Grund der zweiten Theorie. Bei tiefen und hohen Temperaturen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten vorzüglich, bei mittleren Temperaturen etwa 12% zu groß, ein Wert, der nach einer Äußerung Euckens immer noch annehmbar wäre. Die beste Übereinstimmung hat man dann erzielt, wenn man das Trägheitsmoment $J = 2{,}095 \cdot 10^{-41}$ setzt. Planck hat nun die

---

[1] Ehrenfest, Verh. d. Phys. Ges. 15, S. 451, 1913.
[2] Holm, Annal. 42, S. 1311, 1913.
[3] Weyßenhoff, Annal. 51, S. 285, 1916.
[4] Planck, Verh. d. Phys. Ges. 17, S. 415, 1915.
[5] Reiche, Annal. 58, S. 657, 1919.
[6] Rotszayn, Annal. 57, S. 81, 1918.

Rechnung nach seiner Methode der kohärenten Freiheitsgrade ausgeführt, aber eine Kurve erhalten, die ein Maximum zeigt und sich von oben dem Äquipartitionswert asymptotisch nähert.

Ich gehe nun zu den Arbeiten von Krüger[1] und Epstein[2] über, die das Bohr-Debyesche Modell behandeln. Krüger benutzt wieder die Planck-Einsteinsche Formel, indem er für die Schwingungszahl die Präzessionsschwingungszahl des Modells einführt. Den Umstand, daß der Präzessionswinkel nicht immer klein genug ist, um eine konstante Schwingungszahl anzunehmen, sucht er durch Korrektionen zu berücksichtigen, ohne dabei ein ganz befriedigendes Ergebnis zu erzielen.

Epstein[2] betrachtet das Molekül als starren symmetrischen Kreisel und leitet seine Quantengleichung aus den bekannten Bedingungen $\int\int dp\,dq = nh$ her. Sodann drückt er die Trägheitsmomente durch die Quantenzahl der Rotation um die Figurenachse aus und fügt noch die potentielle Energie hinzu. Als Ergebnis erhält er zunächst eine viel zu flach verlaufende Kurve, die bei hohen Temperaturen nur gegen den halben Äquipartitionswert strebt. Das rührt daher, daß er alle quantenmäßig ausgezeichneten Energien mit dem Gewicht 1 in Rechnung stellt. Trägt man aber dem Umstand, daß das System zwei Freiheitsgrade besitzt, dadurch Rechnung, daß man die Zahl der quantenmäßig zulässigen Phasenpunkte, die eine solche Energie besitzen, als Gewicht nimmt[3], so wird zwar dann die oben erwähnte Schwierigkeit, daß man bei hohen Temperaturen nur den halben Wert erhält, beseitigt, ohne daß man aber eine Übereinstimmung mit den Messungen erzielt.

Die Resultate der hier angeführten Arbeiten sind auf das Bohr-Debyesche Modell gar nicht anwendbar, weil sie die von dem Elektronenimpulsmoment abhängige Präzessionsbewegung des Modells nicht richtig berücksichtigen, sondern — mit scheinbarer Ausnahme der Epsteinschen Arbeit — so rechnen, als ob das Modell eine einfache Rotation ausführt. In vorliegender Arbeit werde ich nun Formeln für die spezifische Wärme angeben, die den Drall um die Figurenachse des Moleküls streng berücksichtigen.

---

[1] Krüger, Annal. 50, S. 346, 1916, und 51, S. 450, 1916.
[2] Epstein, Verh. d. Phys. Ges. 18, S. 398, 1916.
[3] Epstein, Phys. Zeitschr. 20, S. 289, 1919.

§ 1.

## Die innere Energie und das Trägheitsmoment des Modells.

Um die spezifische Wärme einer großen Zahl von Molekülen zu berechnen, muß man zunächst die Energie einer einzelnen Molekel kennen. Dabei ist es zweckmäßig, die Dimensionen und die innere Energie des Moleküls zunächst ohne Rücksicht auf die Bewegungen der Kerne zu berechnen. Denn es wird sich zeigen, daß die Dimensionen und innere Energie praktisch allein von der Bewegung der Elektronen abhängig sind und die Kernbewegung so gut wie ohne Einfluß auf sie ist. Ich habe daher im ersten Teil der Arbeit nur diese Größen bestimmt und erst im zweiten Teil auch die Bewegung des Moleküls als Ganzes behandelt.

Das Bohr-Debyesche Modell besteht aus zwei Kernen und zwei Elektronen, die in der Ebene, welche die Kernverbindungslinie (Molekülachse) in ihrer Mitte senkrecht schneidet, sich symmetrisch zu dieser bewegen. Bohr und Debye nehmen nun an, daß die Elektronen sich nur auf Kreisbahnen um die Molekülachse herumbewegen. Planck dagegen berücksichtigt alle Bahnen der Elektronen in dieser Ebene, bei denen einmal die Symmetrie der Elektronen zur Molekülachse gewahrt bleibt, und bei denen das Molekülmodell sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, das heißt, Kern und Elektronen müssen rein periodische oder bedingt periodische Bewegungen ausführen. Hierzu tritt nun noch die einschränkende Annahme, daß die Kerne nahezu, bis auf sehr kleine periodische Schwingungen, als ruhend angesehen werden können; eine Annahme, die bei den hier betrachteten Temperaturen sicher realisiert ist.

Besondere Fälle der hierdurch bestimmten Bewegungsarten hat man in den schon erwähnten Kreisbahnen und in den Pendelbahnen vor sich. Planck hat nun für letztere die Molekülenergie genau bestimmt. Für Bewegungen, die sich aus Drehungen und Pendelungen zusammensetzen, findet er die

Energie mit Hilfe einer Näherungsformel. Ich gebe im Folgenden eine Methode an, Energie und Dimensionen der Molekel für alle vorkommenden Bewegungsarten auf graphische Weise mit genügender Genauigkeit zu berechnen. Denn zu einer Prüfung der Theorie ist auch die möglichst genaue Kenntnis dieser Zwischenbahnen erforderlich. Die Kerne werden zunächst noch als beweglich in Richtung der Molekülachse gedacht. Die Elektronenbewegung werde durch Polar-Koordinaten in der Symmetrieebene der Kerne beschrieben. Die Bezeichnungen sind:

$M$ = Kernmasse,
$\mu$ = Elektronenmasse,
$-\varepsilon$ = seine Ladung,
$z$ = halber Kernabstand (Molekülachse),
$r$ = halber Elektronenabstand,
$\varphi$ = Rotationswinkel der Elektronen,
$E$ sei die gesamte Energie, dann gilt $E = 2\mu c^2 - a$.

Auf Anwendung der relativistischen Mechanik wird weiterhin verzichtet, da sich die Rechnungen sonst zu kompliziert gestalten. Nach der klassischen Theorie lauten dann die Bewegungsgleichungen

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} p_r &= 2\mu\dot{r} \\ p_\varphi &= 2\mu r^2\dot{\varphi} \\ p_z &= 2M\dot{z} \\ \mu\ddot{r} &= \frac{\varepsilon^2}{4r^2} - \frac{2\varepsilon^2 r}{(r^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{p_\varphi^2}{4r^3} \\ M\ddot{z} &= \frac{\varepsilon^2}{4z^2} - \frac{2\varepsilon^2 z}{(r^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned}\right.$$

$$(2)\qquad -a = \frac{p_r^2}{4\mu} + \frac{p_z^2}{4M} + \frac{p_\varphi^2}{4\mu r^2} + \frac{\varepsilon^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2}{2z} - \frac{4\varepsilon^2}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$a = \text{konst.}$$

oder wenn $p_\varphi = \text{konst.}$ $V$ die Hamiltonsche Wirkungsfunktion ist

$$(2\,a)\qquad -a = \frac{1}{4\mu}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{4M}\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{4\mu r^2}\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2}{2z} - \frac{4\varepsilon^2}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}$$

In der Energie-Gleichung (2) sind noch die Fülle von Bahnen enthalten, bei denen die Kerne sich nicht in Ruhe befinden,

sondern noch beträchtliche Bewegungen längs der Molekülachse ausführen. Die im Molekül vorkommenden Bahnen werden nun dadurch bestimmt, daß zu (2) noch Gleichungen treten, die die Bedingung der fast völligen Ruhe der Kerne enthalten. Zunächst ergibt sich dann, daß in Gleichung (2) $z =$ konstant gesetzt werden kann. Will man die Kerne fast ruhend annehmen, so müßte zugleich der zeitliche Mittelwert der Kraft, die während eines Elektronen-Hin- und Hergangs auf die Kerne wirkt, gleich Null sein; das heißt, das Zeitintegral der Beschleunigung in Richtung der $z$-Achse ist Null. Hierzu tritt nun noch die Gleichung, die ausdrückt, daß infolge der gegen die Elektronenmasse relativ sehr großen Masse der Kerne, diesen nur sehr kleine Geschwindigkeiten erteilt werden. Dann kann man in (2) das Glied mit $p_z$ fortlassen, ohne daß sich eine große Ungenauigkeit ergibt. Es treten also zu (2) noch folgende Gleichungen:

$$z = \text{konst.} \tag{3}$$

$$\frac{p_z}{4M} \approx 0 \tag{4}$$

$$\circ\!\int \ddot{z}\, dt = \circ\!\int \ddot{z}\, \frac{dt}{dr}\, dr = \circ\!\int \ddot{z}\, \frac{2\mu}{p_r}\, dr = 0. \tag{5}$$

Der Kreis am Integralzeichen bedeutet, daß die Integration über einen Hin- und Hergang der Elektronen ausgeführt werden soll. Für $z =$ konstant folgt aus Gleichung (2)

$$p_r = \sqrt{\frac{16\,\varepsilon^2\mu}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} - 2\mu\varphi^2\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{z}\right) - 4\mu\alpha - \frac{p_\varphi^2}{r^2}} \tag{6}$$

oder wenn man setzt

$$\left.\begin{aligned} \frac{r}{z} &= \varrho \\ \frac{2\alpha z}{\varepsilon^2} + 1 &= \omega \\ \frac{p_\varphi^2}{2\varepsilon^2\mu z} &= \psi^2 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

dann folgt für (6)

$$p_r = \sqrt{\frac{2\mu\varepsilon^2}{z}}\,\sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \omega - \frac{\psi^2}{\varrho^2}}. \tag{8}$$

Nach Einführung von $\varrho$, $\omega$, $\psi$ aus Gleichung (7) folgt durch Kombination von Gleichung (1), (5), (7), (8) als Bedingung dafür, daß das Molekül im Gleichgewicht, also $z =$ konstant

$$\circ\int \left( \frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right) \frac{d\varrho}{\sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \omega - \frac{\psi^2}{\varrho^2}}} = 0. \qquad (9)$$

Die Quantenbedingungen ergeben sich dann aus Gleichung (2) folgendermaßen:

$$(10) \quad g' = \mu' h = \int_0^{\pi} p_\varphi d\varphi = \pi p_\varphi$$

$$(11) \quad g = \mu h = \varepsilon \sqrt{2\mu z} \circ\int d\varrho \sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \omega - \frac{\psi^2}{\varrho^2}}.$$

Bezeichnet man

$$(12) \qquad f(\varrho) = \frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \frac{\psi^2}{\varrho^2} - \omega,$$

so sind die Integrationen in (9) und (11) zwischen den beiden positiv reellen Wurzeln von $f(\varrho)$ auszuführen. Für den Grenzfall des Debyeschen Modells, das heißt nur bei Kreisbahnen, fallen diese beiden Wurzeln zusammen, dem Umstand entsprechend, daß für diesen Fall nicht nur der Mittelwert von $\ddot{z}$, sondern $\ddot{z}$ selbst für alle Zeiten Null wird. Die Integration in (10) wird nur von o bis $\pi$ erstreckt, weil schon nach einer Drehung um $\pi$, nicht erst um $2\pi$, die Endlage der Elektronen gleich ihrer Anfangslage ist.

Aus den Gleichungen (9), (10), (11) hat nun Planck für den Fall $\psi = 0$ $\alpha$ als Funktion der $g$ angegeben. Für den allgemeinen Fall $\psi \neq 0$ ergibt sich nun folgendes: ich nehme an, ich hätte aus (9) $\omega$ als Funktion von $\psi$ bestimmt

$$(13) \qquad \omega = F(\psi):$$

nach Einsetzen von $\omega$ aus (13) in (11) ergibt sich aus (11)

$$(14) \qquad P = \frac{g}{\varepsilon\sqrt{2\mu z}} = W(\psi).$$

Drückt man $\psi$ und $\omega$ durch $\alpha$ und $z$ gemäß (7) aus, so stellen (13) und (14) zwei Gleichungen mit den zwei unbekannten $\alpha$ und $z$ dar. Es lassen sich also aus ihnen $\alpha$ und $z$ durch $g$ und $g'$ bestimmen, und damit wäre der Zweck der Rechnung erreicht,

nämlich innere Energie und Kernabstand, also auch Hauptträgheitsmoment des Modells als Funktion der Quantenfunktionen darzustellen.

Die drei Größen $\omega$, $P$ und $\psi$ sind dimensionslose Konstanten, die gänzlich unabhängig von den Größen $\mu$ und $\varepsilon$ sind, und nur die Art der Bewegung charakterisieren. Das heißt: ist eine von ihnen gegeben, so ist damit der Anteil der rotierenden und linearen Elektronen-Schwingungen an der gesamten Bewegung bestimmt. Ihre Bedeutung wird besonders augenscheinlich, wenn man in den Gleichungen

$$P^2 = \frac{g^2}{2\,\mu\varepsilon^2 z}, \qquad \psi^2 = \frac{g'^2}{2\,\mu\varepsilon^2 z\pi^2} \tag{15}$$

$g^2$ respektive $g'^2$ durch diejenigen Werte von $z$ ausdrückt, die das Modell haben würde, wenn $g' = 0$ resp. $g = 0$, also nur Pendelschwingungen oder nur Kreisschwingungen der Elektronen vorkämen. Aus der Planckschen Veröffentlichung ergibt sich für Pendelbahnen

$$g^2 = 62{,}98 \cdot 2\,\mu\varepsilon^2 Z_p$$

($Z_p$ der Wert von $z$ für geradlinige Pendelbahnen). Aus dem Debyeschen Modell (Kreisbahnen) folgt

$$g'^2 = 35{,}816 \cdot 2\,\mu\varepsilon^2 Z_k.$$

Diese Werte in (15) eingesetzt, ergeben

$$\begin{aligned} P^2 &= 62{,}98\,\frac{Z_p}{Z} \\ \psi^2 &= 3{,}629\,\frac{Z_k}{Z}. \end{aligned} \tag{16}$$

Also sind $P$ und $\psi$ nur ein Maß für das Verhältnis des Kernabstandes des Moleküls bei zusammengesetzter Bewegung zu dem Kernabstand, den die Molekel hat, wenn die Elektronen nur eine Art von Bewegung bei gleicher Größe der entsprechenden Quantenfunktion ausführen.

Eine ganz ähnliche Deutung ergibt sich für $\omega$ mit Hilfe der Energie $a$. Dabei zeigt es sich, daß nicht $\omega$ selbst, sondern $(\omega - 1)P^2$ resp. $(\omega - 1)\psi^2$ der maßgebende Faktor ist. Um das zu erkennen, drücke man $z$ gemäß (15) durch $P^2$ und $g^2$ oder durch $\psi^2$ und $g'^2$ aus und setze dies dann in Gleichung (7) ein:

$$\frac{2\,az}{\varepsilon^2} = \omega - 1,$$

daraus folgt

$$\frac{2\alpha g^2}{2\mu\varepsilon^4 P^2} = \frac{2\alpha g'^2}{2\mu\varepsilon^4 \psi^2 \pi^2} = \omega - 1 \tag{17}$$

Nur für Pendelbahnen ist

$$g^2 = \frac{\mu\varepsilon^4}{\alpha_p} \cdot 50{,}695,$$

für das Debyesche Modell

$$g'^2 = \frac{\mu\varepsilon^4}{\alpha_k} \cdot 43{,}535$$

in (17) eingesetzt

$$\begin{aligned} P^2(\omega - 1) &= 50{,}695 \cdot \frac{\alpha}{\alpha_p} \\ \psi^2(\omega - 1) &= 4{,}41 \cdot \frac{\alpha}{\alpha_k}, \end{aligned} \tag{18}$$

die $P$, $\psi$ und $\omega$ geben uns also eine vollständige Kenntnis der Dimensionen und der Energie der Molekel, die für die Berechnung der spezifischen Wärme allein von Wichtigkeit sind.

Keine Angaben erhält man über den zeitlichen Verlauf der Bewegung und über die Schwingungsdauer der Elektronenpendelungen, die zu einer eventuellen Bestimmung der Dispersion notwendig wären. Hier möchte ich kurz darauf hinweisen, wie man wenigstens die Schwingungsdauer der Elektronen berechnen kann. Durch weitere Integration ergibt sich aus der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung (2a) die Bewegung der Elektronen. Durch Separation der Variabeln hat sich aus (2a) ergeben

$$V = \alpha_2 \varphi + V_r, \tag{19}$$

wobei $\alpha_2 = p_\varphi =$ konstant ist und

$$V_r = \int_{r_0}^{r} \frac{\partial V}{\partial r}\, dr = \varepsilon \sqrt{2\mu z} \int_{\varrho_0}^{\varrho} \sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \frac{\psi^2}{\varrho^2} - \omega}\; d\varrho.$$

Den zeitlichen Verlauf der Bewegung erhält man bekanntlich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} -t - \frac{\partial V}{\partial \alpha} &= \beta_1, \\ \frac{\partial V}{\partial \alpha_2} &= \beta_2, \end{aligned}$$

wobei $\beta_1$ und $\beta_2$ durch Anfangsbedingungen gegebene Konstanten sind. Für $V$ seinen Wert aus (19) eingesetzt ergibt

$$\frac{2z}{\varepsilon}\sqrt{2\mu z}\int_{\varrho_0}^{\varrho}\frac{d\varrho}{\sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{\varrho}-\frac{\psi^2}{\varrho^2}-\omega}}-\beta_1=t$$

und ferner

$$\frac{2\alpha_2}{\sqrt{2\mu\varepsilon^2 z}}\int_{\varrho_0}^{\varrho}\frac{d\varrho}{\sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{\varrho}-\frac{\psi^2}{\varrho^2}-\omega}}+\beta_2=\varphi.$$

Auf Grund dieser Integrale den zeitlichen Verlauf der Elektronenbewegung zu bestimmen, ist sehr kompliziert, da es sich nicht mehr um bestimmte, sondern unbestimmte Integrale mit der oberen Grenze $\varrho$ handelt.

Die Pendelschwingungsdauer läßt sich aber auf einfache Weise bestimmen. Es ist

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}}\frac{dt}{dr}\,dr$$

gleich der Zeit, die ein Elektron braucht, um von $r_{\min}$ nach $r_{\max}$ zu gelangen, also gleich der halben Schwingungsdauer. Daraus folgt für die Schwingungszahl pro Sekunde $V_p$ der Pendelungen unter Benutzung der Bezeichnung (7)

$$V_p=\frac{\varepsilon}{z\sqrt{2\mu z}}\cdot\frac{1}{\int_0\frac{d\varrho}{\sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{1}{\varrho}-\frac{\psi^2}{\varrho^2}-\omega}}}.$$

Dieses Integral, das demjenigen in Gleichung (9) ähnelt, läßt sich unschwer auf graphischem Wege integrieren.

Ich gehe nunmehr zur Bestimmung der Funktionen $F$ und $W$ in den Gleichungen (13) und (14) über. Eine algebraische Integration der Integrale (9) und (19), die uns $F$ und $W$ liefern würde, erscheint ausgeschlossen. Ich habe daher die Integrale in (9) und (19) für eine große Anzahl Werte von $\psi^2$ zwischen 0 (Pendelbahnen) und 3,629 (Debyesches Modell) graphisch ausgewertet. Dabei ergibt sich bei (9) insofern eine gewisse Schwierigkeit, als für die Grenzen des Integrals der Integrandus

unendlich wird. Man muß also, um eine genügende Genauigkeit zu erhalten, den Maßstab ziemlich groß wählen. In den folgenden Tabellen betragen die maximalen Abweichungen höchstens 0,6%. In Tabelle 2 sind in den ersten Rubriken die Funktion $F$ und $W$ eingetragen[1].

Tabelle 2.

| $\omega-1$ | $\psi$ | $P$ | $\omega-1$ | $\psi$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,805 | 0 | 7,936 | 0,9836 | 1 | 4,586 |
| 0,807 | 0,1 | 7,87 | 1,0055 | 1,1 | 4,167 |
| 0,815 | 0,2 | 7,686 | 1,03 | 1,2 | 3,673 |
| 0,828 | 0,3 | 7,45 | 1,054 | 1,3 | 3,204 |
| 0,848 | 0,4 | 7,12 | 1,078 | 1,4 | 2,71 |
| 0,868 | 0,5 | 6,743 | 1,104 | 1,5 | 2,18 |
| 0,890 | 0,6 | 6,343 | 1,13 | 1,6 | 1,647 |
| 0,912 | 0,7 | 5,928 | 1,156 | 1,7 | 1,137 |
| 0,935 | 0,8 | 5,493 | 1,185 | 1,8 | 0,555 |
| 0,958 | 0,9 | 5,057 | 1,212 | 1,9 | 0,04 |

Mit Hilfe dieser Kurven und Tabellen lassen sich, wie gezeigt wurde, $\alpha$ und $z$ berechnen. Ihre Berechnung ist aber immer noch sehr umständlich. Man kann sie sich aber noch wesentlich vereinfachen. Ich schreibe dazu Gleichung (15) in etwas veränderter Form.

$$\begin{cases} g = \sqrt{2\mu}\,\varepsilon \cdot P \cdot \sqrt{z} \\ g' = \sqrt{2\mu}\,\varepsilon \cdot \pi\psi \cdot \sqrt{z}. \end{cases} \tag{20}$$

Daraus folgt

$$\frac{g'}{g} = \pi \cdot \frac{\psi}{P}. \tag{21}$$

Also gehört zu jeder vom Koordinaten-Anfangspunkt der $g, g'$-Ebene ausgehenden Geraden ein ganz bestimmtes Verhältnis $\frac{\psi}{P}$. Da nun

$$P = \omega(\psi)$$

eine eindeutige Funktion ist, so sind die Kurven von konstanten $\psi$ oder $P$ vom Nullpunkt ausgehende gerade Linien. Bestimmt man nun $P$ resp. $\psi$ als Funktionen von $\frac{g'}{g}$, so ergeben sich die einem bestimmten Punkt des $g$- und $g'$-Raumes gehörenden

[1] Im Original waren die Kurven gezeichnet.

Werte von $z$ aus Gleichung (21). Ganz ebenso läßt sich aus Gleichung (22) die Energie bestimmen.

$$g = \varepsilon^2 \sqrt{\mu} \cdot \sqrt{\omega - 1} \cdot P \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \qquad (22)$$

$$g' = \varepsilon^2 \sqrt{\mu} \cdot \pi \sqrt{\omega - 1} \cdot \psi \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

$$\frac{g'}{g} = \pi \cdot \frac{\sqrt{\omega - 1}\, \psi}{\sqrt{\omega - 1}\, P}.$$

An Stelle von $P$ resp. $\psi$ tritt nur $\sqrt{\omega - 1} \cdot P$ resp. $\sqrt{\omega - 1} \cdot \psi$. Es ist nun zweckmäßiger, solange

$$\frac{g'}{g} < 1$$

$\psi$ als Funktion von $\frac{g'}{g}$,

wenn $\frac{g'}{g} > 1$ $\psi$ als Funktion von $\frac{g}{g'}$ darzustellen. Ganz Entsprechendes gilt für $P$, $\sqrt{\omega - 1}\, P$ und $\sqrt{\omega - 1}\, \psi$. Den Verlauf der Funktionen sieht man aus Tabelle 3 und 4.

Man kann natürlich auch die Größe $z$ als Funktion der Elektronenenergie $-\alpha$ und des Drehimpulses $p_\varphi$ der Elektronen darstellen. Es gehört also zu einem bestimmten Wertepaare von $-\alpha$ und $p_\varphi$ ein ganz bestimmter Wert von $z$. Das folgt unmittelbar aus den Gleichungen (10), (11).

Tabelle 3.

| $\frac{g'}{g}$ | $\psi$ | $P$ | $\frac{g}{g'}$ | $\psi$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 7,936 | | | |
| 0,0408 | 0,1 | 7,87 | 0,9715 | 1,2 | 3,671 |
| 0,0817 | 0,2 | 7,686 | 0,7848 | 1,3 | 3,205 |
| 0,1265 | 0,3 | 7,452 | 0,6173 | 1,4 | 2,715 |
| 0,1764 | 0,4 | 7,123 | 0,4605 | 1,5 | 2,175 |
| 0,2334 | 0,5 | 6,728 | 0,3278 | 1,6 | 1,648 |
| 0,2972 | 0,6 | 6,343 | 0,2121 | 1,7 | 1,133 |
| 0,3709 | 0,7 | 5,93 | 0,101 | 1,8 | 0,571 |
| 0,457 | 0,8 | 5,50 | 0 | 1,905 | 0 |
| 0,5597 | 0,9 | 5,052 | | | |
| 0,6851 | 1 | 4,586 | | | |
| 0,8317 | 1,1 | 4,155 | | | |

Tabelle 4.

| $\frac{g'}{g}$ | $\sqrt{\omega-1}\,\psi$ | $\sqrt{\omega-1}\,P$ | $\frac{g}{g'}$ | $\sqrt{\omega-1}\,\psi$ | $\sqrt{\omega-1}\,P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 7,12 | 0,9715 | 1,222 | 3,738 |
| 0,0408 | 0,0805 | 7,07 | 0,7848 | 1,3346 | 3,216 |
| 0,0817 | 0,2806 | 6,939 | 0,6173 | 1,452 | 2,816 |
| 0,1265 | 0,273 | 6,781 | 0,4605 | 1,573 | 2,281 |
| 0,1764 | 0,3683 | 6,559 | 0,3278 | 1,698 | 1,749 |
| 0,2334 | 0,4669 | 6,287 | 0,2121 | 1,8263 | 1,217 |
| 0,2972 | 0,566 | 5,984 | 0,101 | 1,958 | 0,621 |
| 0,3709 | 0,6685 | 5,663 | 0 | 2,101 | 0 |
| 0,457 | 0,774 | 5,321 | | | |
| 0,5597 | 0,8827 | 4,955 | | | |
| 0,6851 | 0,994 | 4,558 | | | |
| 0,8317 | 1,1044 | 4,172 | | | |

## § 2.

## Gesamtenergie des Moleküls.

Da wir nunmehr die charakteristischen Größen des Moleküls, insbesondere sein Trägheitsmoment in Abhängigkeit von der Elektronenbewegung kennen, gehe ich jetzt zu der Berechnung der spezifischen Wärme der Rotation über. Zu diesem Zweck muß man zunächst die Energie des Moleküls — das heißt, die Gesamtenergie abzüglich der Energie der translatorischen Bewegung der Molekel — als Funktion der voneinander unabhängigen Größen $g_i$ bestimmen. Hierbei ist die Anzahl der $g_i$ im allgemeinen gleich der Anzahl der Freiheitsgrade der Bewegung des Systems. Da unser Modell vier Freiheitsgrade hat — drei Freiheitsgrade der räumlichen Lage des Modells und einen Freiheitsgrad, der den Elektronenabstand angibt, so sollten vier Funktionen $g$ die Energie bestimmen.

Hierbei ist aber zu beachten, daß die Bewegung durch die Quantelung nicht eindeutig bestimmt ist. Wir haben es nämlich mit einem sogenannten entarteten System[1] zu tun, das in unserm Fall dadurch ausgezeichnet ist, daß in der zu integrierenden

[1] Epstein, Annal. 50, S. 489 und 51, S. 168, 1916.

Bewegungsgleichung nur drei Konstanten auftreten, obwohl das System erst durch vier Freiheitsgrade bestimmt ist. Des weiteren äußert sich die Entartung darin, daß es nicht nur ein System von Variabeln, sondern mehrere gibt, die die Hamilton-Jacobischen Differentialgleichungen zu integrieren erlauben. Es lassen sich nämlich eine Anzahl Koordinatensysteme angeben, die die Separation bewirken. Insbesondere alle jene, die sich voneinander nur durch die räumliche Lage ihrer Koordinatenachsen unterscheiden. Welche Koordinaten man nun aber auch wählt, im allgemeinen wird stets derselbe Zahlenwert für die quantenmäßig ausgezeichneten Energien sich ergeben. Bisher ist wenigstens noch niemals eine Abweichung von dieser Regel gefunden worden; aber allen diesen zahlenmäßig gleichen Energieformeln entsprechen geometrisch voneinander verschiedene Bewegungen.

Behandelt man nun den entarteten Fall formal genau so wie den eindeutigen, benutzt man also die Quantenansätze

$$\int\int dp_i dq_i = n_i h = g_i,$$

wobei $i$ gleich der Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist, so stößt man im statistischen Teil der Betrachtung auf eine Schwierigkeit, die im Folgenden kurz hervorgehoben sei. Man habe in einem Koordinatensystem die Energieformel gefunden [1]. Sie laute:

$$\varepsilon = f(g_1, g_2, g_3, g_4).$$

In anderen Koordinaten laute sie

$$\varepsilon = f(g_1', g_2', g_3', g_4'),$$

wobei in beiden Ausdrücken $f$ dieselbe Funktion ist. Nun zeige sich, daß $g_3 = g_3'$, $g_4 = g_4'$ und daß ferner $g_1$ und $g_2$ nur in der Form $g_1 + g_2$ auftreten und daß dann gelte $g_1' + g_2' = g_1 + g_2$. Es bestehe aber nicht die Beziehung $g_1 = g_1'$, $g_2 = g_2'$. Das heißt, Energiewerte, die im gestrichenen System ausgezeichnet sind, haben im ungestrichenen System Werte von $g_1$ und $g_2$, die nicht mehr ganze Vielfache von $h$ sind, wohl aber gilt stets die Beziehung auch für diese Energiewerte $g_1 + g_2 = g_1' + g_2' = nh$. Da

[1] Ich habe diese vielleicht etwas gezwungene Darstellung des entarteten Falles gewählt, um die Einführung einer neuen Quantenfunktion zu vermeiden. Denn dagegen wird stets der Einwand auf Grund der Adiabatenhypothese (Ehrenfest, Annal. 51, S. 337, 1916) erhoben (Smekal, Phys. Zeitschr. 19, S. 140, Anm. 2, 1918), daß nach dieser Hypothese für den entarteten Fall dieselben Quantenansätze gelten müssen wie für den nicht entarteten.

es nun unendlich viele solcher Koordinatensysteme gibt, so kommt das darauf hinaus, daß in der $g_1$-, $g_2$-Ebene alle Punkte der Geraden $g_1 + g_2 = nh$ ausgezeichnet sind, nicht nur diejenigen, für die die Beziehung gilt

$$g_1 = n_1 h, \qquad g_2 = n_2 h.$$

Schreibt man nun allen diesen Quantenwerten Realität zu, was doch für den wirklich entarteten Fall das einzig Plausible zu sein scheint, so ergibt sich folgendes. Nach der zweiten Quantentheorie ist die Verteilung innerhalb eines Elementargebietes der $g_1$-, $g_2$-Ebene, das von den vier Punkten

$g_1 = n_1 h, \quad g_2 = n_2 h; \quad g_1 = n_1 h, \quad g_2 = (n_2 + 1) h$
$g_1 = (n_1 + 1) h \quad g_2 = n_2 h; \quad g_1 = (n_1 + 1) h, \quad g_2 = (n_2 + 1) h$

begrenzt ist, konstant. Das ist aber nicht mehr möglich, wenn nach obigem alle Punkte der Geraden $g_1 + g_2 = nh$ Quantenpunkte sind. Denn dann würden quantenmäßig ausgezeichnete Energiewerte innerhalb eines Elementargebiets liegen und eine gleichmäßige Verteilung unmöglich machen.

Für die erste Quantentheorie liegt die Unbestimmtheit in folgendem. Bei Berechnung der wahrscheinlichsten Verteilung tritt als Gewichtsfunktion der a priori-Wahrscheinlichkeit die Anzahl der verschiedenen Phasenpunkte, denen eine bestimmte quantenmäßig ausgezeichnete Energie zukommt, auf. Beim nicht entarteten Fall ist diese Anzahl eine endlich bestimmte, denn es können nur Phasenpunkte für die $g_1 = n_1 h$ und $g_2 = n_2 h$ auftreten. Beim entarteten Fall wird diese Anzahl unbestimmt, der Tatsache entsprechend, daß alle möglichen $g_1$- und $g_2$-Werte auftreten.

Für die zweite Quantentheorie hat Planck[1] diesen Übelstand dadurch ausgeschaltet, daß er an Stelle der rein formalen Quantenansätze eine andere Einteilung durch Definition einer Funktion $g^2$ angibt. Es zeigt sich nun, daß diese Wahl der Quantenfunktionen mit der Auffassung sich deckt, daß alle Zustände, bei denen $g_1 + g_2 = nh$ quantenmäßig ausgezeichnet sind und dem entsprechend die Elementargebiete (in der $g_1, g_2$-Ebene dargestellt) nicht mehr durch die Geraden

$$g_1 = n_1 h; \quad g_2 = n_2 h; \quad g_1 = (n_1 + 1) h; \quad g_2 = (n_2 + 1) h,$$

[1] Planck, Annal. 50, 1916.

sondern durch

$$g_1 + g_2 = nh \quad \text{und} \quad g_1 + g_2 = (n_1 + 1)h$$

begrenzt sind[1].

Sommerfeld, Reiche und Frau Rotszayn[2] betrachten den entarteten Fall als Grenzfall eines nichtentarteten, indem sie ein homogenes Richtungsfeld, das sie gegen null abnehmen lassen, zu Hilfe nehmen. Man darf nun annehmen, daß dieselben Quantenansätze, die für den nicht entarteten Fall gelten, auch für den entarteten Fall gelten, denn die Quantenfunktionen sind adiabatische Invarianten, das heißt, ändert man unendlich langsam einen Parameter des Systems, so bleiben die Quantenansätze unverändert. Also müssen diese auch dann gelten, wenn der Parameter gegen null abnimmt; in unserm Fall also die Stärke des Richtungsfeldes null wird. Damit ist aber nicht gesagt, daß für letzteren Fall (Stärke des Richtungsfeldes gleich null) nur diese Quantenansätze bestehen. Es werden vielmehr im entarteten Fall noch unendlich viele andere Quantenansätze existieren. Um diese anderen Fälle auszuschließen, nehmen sie an, daß immer noch ein Feld vorhanden ist, das aber so schwach ist, daß es zahlenmäßig nicht mehr bei Berechnung der spezifischen Wärme zu berücksichtigen ist. Durch genau zahlenmäßige Berechnung solcher Felder versucht auch Holtsmark die Verbreiterung der Spektrallinien zu erklären[3].

Ich möchte besonders betonen, daß die Annahme eines ähnlichen noch so schwachen Richtungsfeldes grundsätzlich von dem Fall der wirklichen Entartung (das Feld absolut null) verschieden ist. Dieser selbe prinzipielle Gegensatz tritt auch in der Theorie der Serienspektra auf. Bekanntlich gilt das Bohr-Rubinowiczsche Auswahlprinzip nur für den Fall, daß das Atom sich in keinem Richtungsfeld befindet. Das geringste Feld würde das Prinzip schon außer Kraft setzen[4].

Demnach treten die durch das Prinzip verbotenen Linien nur dann auf, wenn das Atom sich in einem Feld befindet. Die

---

[1] Schwarzschild, Berl. Akad. Ber. 1916, S. 548.

[2] Sommerfeld, Annal. 51, S. 28, 1916; Reiche, Annal. 54, S. 404, 1917; Rotszayn, Annal. 57, S. 81, 1918.

[3] Holtsmark, Annal. 58, S. 577, 1919.

[4] Rubinowicz, Phys. Z., S. 19, S. 473, 1918.

experimentelle Untersuchung[1] zeigt nun, daß die meisten dieser verbotenen Linien bei Gleichstromerregung nicht auftreten. Das heißt, ihre Intensität ist, wenn auch nicht gerade null, so doch wenigstens verschwindend klein. Diese Tatsache läßt es vielleicht als möglich vermuten, daß bei einem großen Teil der Moleküle keine Richtungsfelder vorhanden sind, sondern daß diese Moleküle als „wirklich entartet" anzusehen sind.

Es ist nun Aufgabe der Forschung festzustellen, ob die Annahme von schwachen Richtungsfeldern in anderen Fällen sich mit der Erfahrung in Einklang bringen läßt, oder ob auch in diesen das System als entartet anzusehen ist. Im folgenden werde ich bei der dynamischen Abteilung der Energiegleichung die Annahme zugrunde legen, daß die Moleküle sich dauernd in einem sehr schwachen Richtungsfeld befinden. Im statistischen Teil der Betrachtung werde ich hingegen auch den Fall der wirklichen Entartung behandeln.

Zur Bestimmung der Energie des anfangs beschriebenen Molekül-Modells als Funktion der Größe $g_i$ könnte man so vorgehen, daß man zu der für einen starren Kreisel abgeleiteten Energieformel von Reiche[2] die potentielle Energie des Modells und die kinetische Energie der Elektronenpendelung hinzufügt und sodann die Trägheitsmomente des starren Kreisels durch die dem Modell eigentümlichen Werte ersetzt. Ich ziehe es aber vor, die Energiegleichung auf andere Weise herzuleiten. Dabei gehe ich aber nicht von einen starren Kreisel aus, sondern nur von dem zugrunde liegenden Molekülmodell. Man erhält so eine klare Kenntnis der besonderen Annahmen und Voraussetzungen, die den erhaltenen Formeln zugrunde liegen.

Zur Beschreibung der Bewegung dienen folgende Koordinatensysteme. $x'$, $y'$, $z'$ sei ein im Raum festes Koordinatensystem. $x$, $y$, $z$ sei ein mit dem Molekül festverbundenes System: die $x$-Achse fällt mit der Verbindungslinie der Elektronen zusammen; die $z$-Achse mit der Molekelachse (Kernverbindungslinie). Es sei nun $\vartheta$ der Neigungswinkel, der $z$-Achse gegen die $z'$-Achse. $\psi$ der Winkel zwischen $x'$ $z'$-Ebene und der Ebene, die die $z$- und $z'$-Achse enthält. $\vartheta$ und $\psi$ sind also die Polarwinkel, die

[1] Rubinowicz, Phys. Zeitschr., S. 19, S. 466, 1918; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1919, S. 400ff.

[2] Reiche, Phys. Zeitschr, S. 19, S. 394, 1919 und Annal. 58, S. 657, 1919.

die Lage der $z'$-Achse bestimmen. $\varphi$ sei der Winkel zwischen der Projektion der $z'$-Achse auf die Elektronenebene ($xy$-Ebene) und der $x$-Achse. Durch diese drei von einander unabhängigen Winkel ist die räumliche Lage der Molekel vollkommen bestimmt. Ferner seien wieder $r$ der halbe Elektronenabstand, $z$ der halbe Kernabstand. Die kinetische Energie ohne die Pendelungen der Kerne erhält man dann auf folgende Weise. $\xi$, $\eta$, $\zeta$ seien die Drehgeschwindigkeiten um die ungestrichenen Koordinatenachsen. Diese sind

$$\begin{cases} \xi = \sin\vartheta\cos\varphi\,\dot{\psi} - \sin\varphi\,\dot{\vartheta} \\ \eta = -\sin\vartheta\,\sin\varphi\,\dot{\psi} - \cos\varphi\,\dot{\vartheta} \\ \zeta = \cos\vartheta\,\dot{\psi} + \dot{\varphi} \end{cases} \tag{24}$$

Anderseits ist bekanntlich die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2}\left(2Mz^2\xi^2 + (2Mz^2 + 2\mu r^2)\eta^2 + 2\mu r^2\zeta^2\right) \tag{25}$$

($M$ = Kernmasse, $\mu$ = Elektronenmasse).

Setzt man (24) in (25) ein, so ergeben sich die Impulse bekanntlich durch folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &p_\vartheta = \frac{\partial T}{\partial\dot{\vartheta}} \qquad p_\psi = \frac{\partial T}{\partial\dot{\psi}} \qquad p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial\dot{\varphi}} \\ &p_\vartheta = -2Mz^2\sin\varphi\,\xi - (2Mz^2 + 2\mu r^2)\cos\varphi\cdot\eta \\ &p_\psi = 2Mz^2\sin\vartheta\cos\varphi\,\xi + (2Mz^2 + 2\mu r^2)\sin\vartheta\sin\varphi\,\eta + 2\mu r^2\cos\vartheta\,\zeta \\ &p_\varphi = 2\mu r^2\zeta \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Drückt man $\xi$, $\eta$, $\zeta$ durch Gleichung (26) in den Impulsen aus, so ergibt sich für die kinetische Energie

$$\begin{aligned} T = \frac{1}{2}\Bigg\{ &\frac{1}{2Mz^2\sin^2\vartheta}(p_\psi\sin\varphi + p_\vartheta\sin\vartheta\cos\varphi - p_\varphi\cos\vartheta\sin\varphi)^2 \\ &+ \frac{1}{(2Mz^2 + 2\mu r^2)\sin^2\vartheta}(p_\psi\cos\varphi - p_\vartheta\sin\vartheta\sin\varphi - p_\varphi\cos\vartheta\cos\varphi)^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu r^2}p_\varphi^2\Bigg\} \end{aligned} \tag{27}$$

Ich nehme nunmehr ein homogenes magnetisches Richtungsfeld in Richtung der $z'$-Achse an. Die dadurch hervorgerufene Energie

sei $A(1-\cos\vartheta)$. Berücksichtigt man diese und ferner die Elektronenpendelungen und die potentielle Energie der Molekel, so ergibt sich als Gesamtenergie $E$:

$$E = T + \frac{p_r^2}{4\mu} + \frac{\varepsilon^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2}{2z} - \frac{4\varepsilon^2}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} + A(1-\cos\vartheta)$$

Ich mache nun die Vereinfachung, daß ich im zweiten Gliede von (27) in Nenner $2\mu r^2$ gegen $2Mz^2$ streiche; denn $2\mu r^2$ ist im Mittel kleiner als $\frac{2Mz^2}{500}$. Diese Vereinfachung bedeutet, wenn ich das Molekül als starr betrachten würde, den Übergang vom asymmetrischen zum symmetsischen Kreisel. Es ergibt sich:

$$(28)\quad \begin{aligned} E = \frac{1}{2}\Big\{ &\frac{1}{2Mz^2\sin^2\vartheta}(p_\psi - p_\varphi\cos\vartheta)^2 + \frac{1}{2Mz^2}p_\vartheta^2 + \frac{1}{2\mu r^2}p_\eta^2 \Big\} \\ &+ \frac{p_r^2}{4\mu} + \frac{\varepsilon^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2}{2z} - \frac{4\varepsilon^2}{(r^2+z^2)^{\frac{1}{2}}} + A(1-\cos\vartheta). \end{aligned}$$

Die Aufstellung der Quantenfunktion ist offenbar dann besonders einfach, wenn $z$ während der Dauer der betrachteten Bewegung konstant ist. In § 1 haben wir gesehen, daß dies für die dort betrachtete Elektronenbewegung der Fall ist. Ich mache nun die weitere Annahme, daß $z$ von den Bewegungen der Kerne überhaupt unabhängig ist. Daß diese Annahme in dem von mir betrachteten Intervall praktisch verwirklicht ist, ergibt sich nämlich daraus, daß beim Debyeschen Modell die Zentrifugalkraft, die auf die Kerne wirkt, selbst bei Temperaturen von 300° absolut klein gegen die die Kerne zurückziehende Kraft ist. Man darf nun annehmen, daß dies auch bei Pendelschwingungen der Elektronen zutrifft.

Experimentell kommt dies in dem Verlauf der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen zum Ausdruck, die von Pier gemessen wurden[1]. Er findet erst ein Ansteigen bei 1000° absolut. Würde aber das Modell so gestaltet sein, daß in dem Temperaturintervall von 60° bis 300° absolut eine Abhängigkeit des Kernabstands von der Kernbewegung erheblich zu berücksichtigen ist, so würde die spezifische Wärme schon bei viel tieferen Temperaturen über den Wert $\frac{5}{2}R$ hinausgehen müssen

[1] Pier, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 1919.

infolge der Bewegung der Kerne gegeneinander. Es müßte sich dann hier schon ein Widerspruch mit der Erfahrung ergeben.

$z$ ist nun, wie am Schluß von § 1 bemerkt wurde, nur eine Funktion der Elektronenenergie $-\alpha$ und des Drehimpulses der Elektronen. Es sei $z = f(\alpha, p_\varphi)$. Die Form von $f$ ließe sich leicht aus den in § 1 angegebenen Gleichungen berechnen, ihre Kenntnis ist aber hier nicht nötig. Die Energiegleichung lautet nunmehr:

$$E = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2Mf^2(\alpha,p_\varphi)\sin^2\vartheta}(p_\psi - p_\varphi\cos\vartheta)^2 + \frac{1}{2Mf^2(\alpha,p_\varphi)}\cdot p_\vartheta^2 + \frac{1}{2\mu r^2}p_\varphi^2 + \frac{1}{2\mu}p_r^2\right\} + \frac{\varepsilon^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2}{2f(\alpha,p_\varphi)} - \frac{4\varepsilon^2}{(r^2+f^2(\alpha,p_\varphi))^{\frac{1}{2}}} + A(1-\cos\vartheta) \tag{29}$$

oder bei Einführung der Hamiltonschen Wirkungsfunktion durch die Gleichungen

$$p_\vartheta = \frac{\partial V}{\partial\vartheta}$$

$$p_\psi = \frac{\partial V}{\partial\psi}$$

$$p_\varphi = \frac{\partial V}{\partial\varphi}$$

$$p_r = \frac{\partial V}{\partial r}$$

$$E = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2Mf^2\left(\alpha,\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right)\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial V}{\partial\psi} - \frac{\partial V}{\partial\varphi}\cos\vartheta\right)^2 + \frac{1}{2Mf^2\left(\alpha,\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right)}\left(\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\right)^2 + \frac{1}{2\mu r^2}\left(\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right)^2 + \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2\right\} + \frac{\varepsilon^2}{2r} + \frac{\varepsilon^2}{2f\left(\alpha,\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right)} - \frac{4\varepsilon^2}{\left(r^2+f^2\left(\alpha,\frac{\partial V}{\partial\varphi}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} + A(1-\cos\vartheta). \tag{30}$$

Die Integration von Gleichung (30) ergibt: $-\alpha$ ist die in § 1 definierte Elektronenenergie.

$$\frac{\partial V}{\partial\psi} = p_\psi = \text{konst.} \qquad \frac{\partial V}{\partial\varphi} = p_\varphi = \text{konst.} \qquad -\alpha = \text{konst.}$$

Die vier Konstanten der Bewegung des Modells sind demnach:

$$E = \alpha_1; \qquad \frac{\partial V}{\partial\psi} = p_\psi = \alpha_2; \qquad \frac{\partial V}{\partial\varphi} = p_\varphi = \alpha_3; \qquad -\alpha = \alpha_4. \tag{31}$$

Es sei hierbei aber noch besonders hervorgehoben, daß sich die Integration genau so wie oben ergibt, wenn man die spezielle Voraussetzung fallen ließe, daß $z$ von der Kerndrehbewegung

unabhängig ist. Es ändert sich offenbar dann nur der Wert von $z$. $z$ wäre nunmehr auch noch eine Funktion von $E$ und $p_\varphi$. Alles andere, insbesondere die nun folgende Bestimmung der Quantenfunktionen, bliebe ungeändert, also auch der Ausdruck für die Energie, mit dem einzigen Unterschied, daß für $z$ nicht mehr der Wert aus § 1, sondern ein davon wenig verschiedener Wert eingesetzt werden müßte. Ganz anders liegt der Fall aber, wenn die Kerne überhaupt eine beträchtliche Eigenschwingung gegeneinander ausführen. Dieser Fall wird erst im nächsten Abschnitt behandelt.

Ich komme nunmehr zur Bestimmung der Quantenfunktionen. Dieselben lassen sich bekanntlich entweder nach der von Planck in seiner Arbeit „Die Struktur des Phasenraums“ [1] entwickelten Methode herleiten oder ergeben sich nach Epstein [2] aus der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung mittels Separation der Variabeln. Dabei läßt die erstere Methode eine verschiedene Wahl der Quantenfunktionen zu, während letztere dle Quantenfunktionen eindeutig bestimmt.

Im Folgenden werde ich beide Methoden verwenden.

Die Funktionen $g_1, g_2, g_3, g_4$ stellen nach Planck die Hyperflächen dar, die dem Phasenraum seine Struktur verleihen. Dabei sind diese so zu wählen, daß bei passender Bewegungsbeschränkung des Systems diese Hyperflächen in diejenigen übergehen, die für den betreffenden Spezialfall gelten.

Es ist das Differential des Phasenraumes:

$$\iiiint\iiiint dp_\vartheta\, d\vartheta\, dp_\psi\, d\psi\, dp_\varphi\, d\varphi\, dp_r\, dr. \tag{32}$$

Der Ausdruck (32) ist so zu transformieren, daß an Stelle der Variabeln $p_\vartheta$, $p_\psi$, $p_\varphi$, $p_r$ die Integrationskonstanten eingeführt werden. Dies geschieht mit Hilfe von Gleichung (31).

Dann wird (32):

$$\int_{\alpha_1}^{\alpha_1+d\alpha} \frac{da_1\, d\vartheta}{\frac{\partial \alpha_1}{\partial p_\vartheta}} \int_{\alpha_2}^{\alpha_2+d\alpha_2} da_2\, d\psi \int_{\alpha_3}^{\alpha_3+d\alpha_3} da_3\, d\varphi \int_{\alpha_4}^{\alpha_4+d\alpha_4} \frac{da_4\, dr}{\frac{\partial \alpha_4}{\partial p_r}}$$

oder nach (29), (31) und (2):

[1] Planck, Annal 50, 1916.

[2] Epstein, Annal. 50, S. 489, und 51, S. 168, 1916.

$$2\pi da_2 \cdot \pi da_3 \cdot da_1 \circ \int \frac{d\vartheta \, 2Mf^2(a,a_3)}{\sqrt{4Mf^2(a,a_3)(a_1-a_4-A)+4Mf^2(a_1,a_3)A\cos\vartheta - \frac{(a_2-a_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}}}$$

$$\cdot da_4 \circ \int \frac{dr \cdot \frac{1}{2}\frac{\partial R}{\partial a_4}}{\sqrt{4\mu a_4 - \frac{a_3^2}{r^2} - 2\mu\varepsilon^2\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{f(a,a_3)}\right)+\frac{16\mu\varepsilon^2}{(r^2+f^2(a,a_3))^{\frac{1}{2}}}}}.$$

$R$ bedeutet den Radikandus der Wurzel.

Nach Integration über $a_1$ und $a_4$ folgt

$$2\pi da_2 \cdot \pi da_3 \, da_1 \frac{d}{da_1} \circ \int d\vartheta \sqrt{4Mf^2(a,a_3)(a_1-a_4-A)+4Mf^2(a,a_3)A\cos d - \frac{(a_2-a_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}}$$

$$da_4 \cdot \frac{d}{da_4} \circ \int dr \sqrt{4\mu a_4 - \frac{a_3^2}{r^2} - 2\mu\varepsilon^2\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{f(a,a_3)}\right)+\frac{16\mu\varepsilon^2}{(r^2+f^2(a,a_3))^{\frac{1}{2}}}} \qquad (33)$$

Man geht nunmehr zu den singulären Flächen über, indem man die Bewegungsfreiheit des Systems einschränkt. Zunächst betrachte ich den Grenzfall, in dem die Kerne in Ruhe sind.

Dann folgt für den Phasenraum

$$\pi da_3 da_4 \frac{d}{da_2} \circ \int dr \sqrt{4\mu a_4 - \frac{a_3^2}{r^2} - 2\mu\varepsilon^2\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{f(a,a_3)}\right)+\frac{16\mu\varepsilon^2}{(r^2+f^2(a,a_3))^{\frac{1}{2}}}}. \qquad (34)$$

Die Quantenfunktionen sind dann wie in § 1 nach (10) und (11)

$$dg' = \pi da_3 = \pi dp_\varphi$$

$$dg = \varepsilon\sqrt{2\mu z}\, d \circ \int d\varrho \sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \omega - \frac{a_3^2}{2\mu\varepsilon^2 z\varrho^2}}. \qquad (35)$$

Da für den Fall der allgemeinen Bewegung die Differentiale in (35) ihre Form nicht ändern, so werden auch dann, wenn man anstatt von $g$ und $g'$ jetzt $g_4$ resp. $g_3$ setzt, diese Quantenfunktionen definiert durch:

$$g_3 = \int_0^{\varphi} p_\varphi d_\varphi; \quad g_4 = \varepsilon\sqrt{2\mu z} \circ \int d\varrho \sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \omega - \frac{a_3^2}{2\mu\varepsilon^2 z\varrho^2}}. \qquad (36)$$

Ich behandele nunmehr den Grenzfall, bei dem die Molekülachse sich längs des Mantels eines Kreiskegels um die $z'$-Achse (also um die Richtung des Feldes) herum bewegt. Dabei wollen wir die Elektronen als pendelnd annehmen, denn wir werden sehen, daß eine Pendelbewegung der Elektronen in erster Näherung die Kernbewegung nicht beeinflußt. Dann werden $p_\vartheta = 0$ und ferner $g_3 = 0$, $g_4 = \text{konst.}$ Wir haben dann eine reguläre

Präzessionsbewegung um die $z'$-Achse vor uns. Das Element des Phasenraumes schrumpft zusammen zu:

$$dg\,dg_4 = 2\pi\,da_2 \cdot dg_4.$$

Als Quantenfunktion ergibt sich:

$$g = 2\pi a_2.$$

Wir definieren auch für den allgemeinen Fall

$$g_2 = g = \int_0^{2\pi} p_\psi\,d\psi = 2\pi p_\psi. \tag{37}$$

Als letzten Grenzfall betrachten wir die Bewegung, bei der die Kerne sich in einer Ebene parallel zu der Feldrichtung bewegen, indem sie entweder wie ein Pendel hin und her schwingen, oder immer in demselben Sinn herumschwingen. Dann ergibt sich als Element des Phasenraumes:

$$d \circ\!\int d\vartheta \sqrt{4Mz^2(a_1-a_4-A)+4Mz^2A\cos\vartheta}\;dg_4$$

und daher als Quantenfunktion

$$dg = d \circ\!\int d\vartheta \sqrt{4Mz^2(a_1-a_4-A)+4Mz^2A\cos\vartheta}. \tag{38}$$

Wir definieren dementsprechend für den allgemeinen Fall

$$g_1 = \circ\!\int d\vartheta \sqrt{4Mz^2(a_1-a_4-A)+4Mz^2A\cos\vartheta - \frac{(a_2-a_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}}, \tag{39}$$

denn dieser Ausdruck geht in den von Gleichung (38) über, wenn man $g_2 g_3$ gleich Null setzt.

Als Element des Phasenraumes ergibt sich demnach

$$dG = dg_1\,dg_2\,dg_3\,dg_4, \tag{40}$$

wobei $g_1\,g_2\,g_3\,g_4$ durch folgende Gleichungen bestimmt werden:

$$\text{a)}\ g_1 = \circ\!\int_{2\pi} d\vartheta \sqrt{4Mz^2(a_1-a_4-A)+4Mz^2A\cos\vartheta - \frac{(a_2-a_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}}$$

$$\text{b)}\ g_2 = \int_0^{\pi} p_\psi\,d\psi \tag{41}$$

$$\text{c)}\ g_3 = \int_0^{\pi} p_\varphi\,d\varphi$$

$$\text{d)}\ g_4 = \circ\!\int d\varrho\,\varepsilon\sqrt{2\mu z}\sqrt{\frac{8}{(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\varrho} - \omega - \frac{a_3^2}{2\mu\varepsilon^2 z\varrho^2}}.$$

Diese Herleitung der Quantenfunktion ist insofern noch etwas zu speziell, als man bei Vernachlässigung von $2\mu r^2$ in Gleichung (28) und (29) ebensogut, anstatt $2\mu r^2$ zu streichen, im

ersten Gliede $2\mu r^2$ zu $2Mz^2$ hätte hinzufügen können. Dann würde der Einfluß, den das periodische Ausdehnen und Zusammenziehen der Elektronen auf die Bewegung der Kerne hat, auch noch berücksichtigt werden. Ich möchte nun zeigen, daß auch für diesen Fall die obigen Gleichungen in erster Näherung richtig sind.

Die Energiegleichung lautet nunmehr

$$2(E+\alpha)(2Mz^2+2\mu r^2)=\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \psi}-\frac{\partial V}{\partial \varphi}\cos\vartheta\right)^2}{\sin^2\vartheta}+\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)^2 + 2A(1-\cos\vartheta)(2Mz^2+2\mu r^2). \tag{42}$$

$z$ ist wieder eine Konstante. Das Glied mit dem Faktor $A\cdot(2\mu r^2)$ streiche ich, da es sehr klein gegen die übrigen ist und auf den Energieausdruck ohne Einfluß bleibt, da dieser in bezug auf $A$ nur in nullter Näherung berechnet werden soll. Die Integrationskonstanten sind nunmehr

$$E=\alpha_1;\ \frac{\partial V}{\partial \psi}=p_\psi=\alpha_2;\ \frac{\partial V}{\partial \psi}=p_\varphi=\alpha_3;\ 2(E+\alpha)(2Mz^2+2\mu r^2)=R^2.$$

Ganz wie oben ergeben sich die Quantenfunktionen

$$\text{a)}\quad g_1=\circ\int_0^{2\pi} d\vartheta\sqrt{R^2-2A\cdot 2Mz^2+2Mz^2\cdot 2A\cos\vartheta-\frac{(\alpha_2-\alpha_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}}$$

$$\text{b)}\quad g_2=\int_0^{2\pi} p_\psi d\psi \tag{43}$$

$$\text{c)}\quad g_3=\int_0^{\pi} p_\varphi d\varphi$$

$$\text{d)}\quad g_4=\circ\int E\sqrt{2\mu z}\,d\varrho\sqrt{\left(\alpha_1-\frac{R^2}{2(2Mz^2+2\mu r^2)}\right)4\mu-\frac{2\mu\varepsilon^2}{z}\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)+\frac{16\mu\varepsilon^2}{z(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{\alpha_3}{z^2\varrho^2}}.$$

Der Unterschied gegen vorhin besteht darin, daß in dem Ausdruck für $g_1$ an Stelle von $4Mz^2(\alpha_1-\alpha_4)$ nunmehr $R^2$ steht und in dem Ausdruck $g_4$ ist $\alpha_4$ durch $R^2$ ausgedrückt. Unter der Wurzel in Gleichung (43) entwickele ich nun $4(Mz^2+\mu r^2)^{-1}$ nach Potenzen von $\mu r^2$ dann folgt

$$g_4=\circ\int\varepsilon\sqrt{2\mu_4}\,d\varrho\sqrt{4\mu\alpha_1-\frac{\mu R^2}{Mz^2}+\mu R^2\frac{\mu r^2}{Mz^2}-\frac{2\mu\varepsilon^2}{z}\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)+\frac{16\mu\varepsilon^2}{z(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{\alpha_3^2}{z^2\varrho^2}}.$$

Nunmehr entwickele ich die Wurzel nach der kleinen Größe $\mu R\frac{\mu r^2}{Mz^2}$, dann folgt (44)

$$g_4=\varepsilon\sqrt{2\mu z}\left[\circ\int d\varrho\sqrt{4\mu\alpha_1-\frac{\mu R^2}{Mz^2}-\frac{2\mu\varepsilon^2}{z}\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)+\frac{16\mu\varepsilon^2}{z(1+\varrho^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{\alpha_3^2}{z^2\varrho^2}}+\frac{\mu^2R^2}{M}\circ\int\frac{\varrho^2 d\varrho}{\sqrt{f(\varrho)}}\right].$$

In erster Näherung fällt das verhältnismäßig kleine zweite Glied fort. Dann ist aber $g_4$ in (44) mit dem oben erhaltenen Ausdruck von $g_4$ (41 d) identisch. Man sieht demnach, daß auch bei genauerer Berücksichtigung der Elektronenschwingung das obige Resultat in erster Näherung erhalten wird. Eine genaue Berechnung der Energie würde höchstens einen um ungefähr 1 % andern Wert ergeben. Dieses Ergebnis ist nun keineswegs trivial; denn es ist von vornherein nicht gesagt, daß bei Berücksichtigung weiterer Bewegungen dieselben Quantenfunktionen erhalten werden.

Ich werde nunmehr die Quantelung noch einmal, aber mit Hilfe der Separationsmethode durchführen. Dabei wird man den der letzteren eigentümlichen Vorzug deutlich erkennen. Die Integration der Gleichung (30) durch Separation der Variabeln ergibt unter Benutzung von Gleichung (31) für die Hamiltonsche Wirkungsfunktion $V$ folgenden Ausdruck:

$$V = V_\vartheta + \alpha_2 \psi + \alpha_3 \varphi + V_r. \tag{45}$$

$V_r$ und $V_\vartheta$ sind dabei Funktionen nur von $r$ resp. nur von $\vartheta$. Es besteht dann folgende Beziehung:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{d V_r}{dr}, \qquad \frac{\partial V}{\partial \vartheta} = \frac{d V_\vartheta}{d\vartheta}.$$

Nach (30) und (31) ergeben sich $V_r$ und $V_\vartheta$ aus folgenden Gleichungen:

$$(46)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial V}{\partial r} = \dfrac{d V_r}{dr} = \varepsilon \sqrt{2\mu} \sqrt{\dfrac{8}{(z^2+r^2)^{\frac{1}{2}}} - \dfrac{1}{r} - \omega - \dfrac{\alpha_3^2}{2\mu\varepsilon^2 r^2}} \\ \dfrac{\partial V}{\partial \vartheta} = \dfrac{d V_\vartheta}{d\vartheta} = \sqrt{4Mz^2(a_1 - a_4 - A) + 4Mz^2 A\cos\vartheta - \dfrac{(\alpha_2 - \alpha_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}}. \end{cases}$$

Die Quantenfunktionen sind nun folgendermaßen definiert:

$$(47)\quad \begin{cases} \text{a)} \quad g_1 = \circ\!\int \left(\dfrac{\partial V}{\partial r}\right) dr = n_1 h \\ \text{b)} \quad g_2 = \displaystyle\int_0^{2\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial \psi}\right) d\psi = n_2 h \\ \text{c)} \quad g_3 = \displaystyle\int_0^{\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right) d\varphi = n_3 h \\ \text{d)} \quad g_4 = \circ\!\int \left(\dfrac{\partial V}{\partial r}\right) dr = n_4 h. \end{cases}$$

Setzt man (46) und die Werte für $\frac{\partial V}{\partial \psi}$ und $\frac{\partial V}{\partial \varphi}$ aus (45) in (47) ein, so sind die Quantenfunktionen durch dieselben Ausdrücke wie in (41 a, b, c, d) definiert. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, daß die Gleichungen (47) die Quantenfunktionen eindeutig bestimmen: denn die Größen $\frac{\partial V}{\partial \vartheta}$, $\frac{\partial V}{\partial \psi}$, $\frac{\partial V}{\partial \varphi}$ und $\frac{\partial V}{\partial r}$ sind eindeutig durch die Integration gegeben. Bei der ersten Methode hingegen war nur das gesamte Differentialgebiet $dG$ des Phasenraumes (40) gegeben. Die Wahl der einzelnen Funktionen $q_i$ jedoch war willkürlich. Wenn auch die dort gewählte Einteilung sehr nahe lag, so war sie doch nicht notwendig, vielmehr wäre auch eine andere Einteilung möglich gewesen.

Ich kehre jetzt zu der Bestimmung der Energie aus den Gleichungen (41) zurück. In Gleichung (41 c) ist die Integration nur von o bis $\pi$ erstreckt, weil, wie erwähnt, schon nach einer Umdrehung um $\pi$ die Anfangslage wieder hergestellt ist. Im Gegensatz hierzu sind in Gleichung (41 b) die Integrationsgrenzen o und $2\pi$, weil bei der Drehung der Molekülachse diese infolge des Drehungssinns der Elektronen erst nach einem Umlauf um $2\pi$ in die Ausgangslage zurückgelangt ist. Nach einer Drehung um $\pi$ würden die Elektronen in entgegengesetztem Sinn kreisen. Man darf sich dabei aber nicht verhehlen, daß in dem Augenblick, in dem nur Pendelschwingungen der Elektronen auftreten, dieser Unterschied eigentlich fortfällt. Auf eine analoge Schwierigkeit hat auch schon Reiche[1] hingewiesen.

Aus den Gleichungen (41 a, b, c, d) ergibt sich nun die Energie $\alpha_1$ als Funktion der $g_1, g_2, g_3, g_4$. Dabei ist die Integration von Gleichung (41 d) schon im ersten Kapitel graphisch ausgeführt worden, sie ergibt uns $\alpha_4$ als Funktion von $g_3$ und $g_4$. Gleichung (41 a) liefert $\alpha_1$ als Funktion von $g_1$ und $g_2$ und $z$ und $\alpha_4$. Da $z$ eine Funktion von $\alpha_3$ und $\alpha_4$, kann man nunmehr $\alpha_3$ und $\alpha_4$ in ihr durch $g_3$ und $g_4$ ausdrücken. Dies ist bereits in § 1 geschehen. Setzt man also an Stelle von $z$ und $\alpha_4$ die in § 1 gefundenen Funktionen von $g_3$ und $g_4$ ein, so liefert Gleichung (41 a) die Gesamtenergie $\alpha_1$ in ihrer Abhängigkeit von den vier Quantenfunktionen. Die Integration von Gleichung (41 a) unterdrücke ich hier, da sie schon von Reiche[2] durchgeführt worden ist. Nur ist hier die Bedeutung der Konstanten eine andere. Das Ergebnis ist:

[1] Reiche, Ann. 58, S. 663, 1919.
[2] Reiche, Annal. 58, S. 665, Gleichung 10, 1919.

$$(48)\quad \begin{cases} 2\pi\sqrt{\mathfrak{B}^2+\frac{g_3^2}{\pi^2}}-g_2+\frac{2Mz^2Ag_2g_3}{\pi\left(\mathfrak{B}^2+\frac{g_3^2}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{2}}}=g_1 & \text{für } g_2>2g_3 \\ 2\pi\sqrt{\mathfrak{B}^2+\frac{g_3^2}{\pi^2}}-2g_3+\frac{2Mz^2Ag_2g_3}{\pi\left(\mathfrak{B}^2+\frac{g_3^2}{\pi^2}\right)^{\frac{3}{2}}}=g_1 & \text{für } g_2<g_3. \end{cases}$$

$\mathfrak{B}$ bedeutet in diesen Gleichungen

$$\mathfrak{B}=4Mz^2(a_1-a_4-A).$$

Aus (48) und (49) folgt für sehr kleine $A$

$$(50)\quad a_1=\frac{(g_1+g_2)^2-4g_3^2}{16Mz^2(g_3,g_4)}+a_4+Af_1(g_1,g_2,g_3,g_4) \quad \text{für } g_2>2g_3$$

$$(51)\quad a_1=\frac{(g_1+2g_3)^2-4g_3^2}{16Mz^2(g_3,g_4)}+a_4+Af_2(g_1,g_2,g_3,g_4) \quad \text{für } g_2<2g_3$$

$a_4$ ist die Funktion der $g_3$ und $g_4$, die sich aus den Rechnungen in Kapitel 1 ergibt; Gleichung (17, 22). $z$ hat einen bestimmten Wert für jedes Wertepaar von $g_3$ und $g_4$, der in § 1 Gleichung (21) berechnet ist. $f_1$ und $f_2$ sind Funktionen, in denen stets alle vier Größen $g_1, g_2, g_3, g_4$ vorkommen. Die Gleichungen (50) und (51) gehen für den speziellen Fall $g_4=0$ in die bekannten Gleichungen für den symmetrischen Kreisel über, wie sie Reiche abgeleitet hat, nur sind die Trägheitsmomente hier Funktionen der $g_3$. Dabei muß man aber betonen, daß die Übereinstimmung mehr formaler Natur ist; denn da $z$ eine Funktion der Quantenfunktionen ist, so ist die Bedeutung der Gleichung eine ganz andere.

Ein schwerwiegender Einwand ist aber noch gegen die obigen Energiegleichungen erhoben worden[1]. Es liege nämlich dieser Behandlungsweise des Molekülmodells implizite die unbewiesene Voraussetzung zugrunde, daß man das Modell auch quantentheoretisch als starren Körper betrachten darf. Da dieser Einwand von prinzipieller Bedeutung ist, möchte ich etwas näher darauf eingehen und zunächst zeigen, inwieweit er auf die oben gegebene Ableitung zutrifft.

Zuerst möchte ich darauf hinweisen, daß bei obiger Ableitung gar nicht die Rede davon sein kann, daß das Modell näherungsweise als starrer Körper behandelt wurde. Im Gegenteil wurde sogar angenommen, daß die Elektronen auch Schwingungen

[1] Epstein, Phys. Zeitschr. 20, S. 293, 1919.

in Richtung ihrer Verbindungslinie gegeneinander ausführen, daß die Kerne jeden beliebigen Abstand voneinander einnehmen, der allerdings eindeutig durch die Art der Elektronenbewegung bestimmt wird. Das Molekülmodell ist also ebensowenig ein starrer Körper wie ein Bohrsches Wasserstoffatom, bei dem die Elektronen nur Kreisbewegungen ausführen. Dort wurde der Radius der Elektronenbahn durch die Quantenfunktion gegeben, bei unserem Modell ist es der Abstand der Kerne, der durch diese bestimmt wird. Dies bedeutet aber nur einen formalen Unterschied in dem Ausdruck der potentiellen Energie. Man muß also diese Herleitung der Energiegleichung für das Molekül als genau so richtig ansehen, wie die für das Atom.

Man darf aber nicht übersehen, daß diese Betrachtungen nur dann zutreffen, wenn die Dimensionen des Modells wirklich streng durch die Integrationskonstanten der Bewegung bestimmt sind. Dies ist nun aber in Wirklichkeit sicher nicht der Fall; denn infolge von äußeren Kräften werden Kern und Elektronen kleine Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen. Es wird also noch ein neuer Freiheitsgrad hinzutreten. (Die Kerne schwingen gegeneinander, die Elektronen schwingen auch senkrecht zur Ebene ihrer Hauptbewegung.) Auf diese sehr kleinen Deformationen könnte sich nun obiger Einwand beziehen, daß das Modell kein starrer Körper ist. In der Ableitung ist von solchen kleinen Schwingungen in der Tat abgesehen worden. Obwohl es nun nicht recht einzusehen ist, daß diese kleinen Deformationen die Quantengleichung der Energie total verändern können, müßte dies doch erst bewiesen werden.

Man muß zunächst annehmen, daß alle Schwingungen der Kerne und Elektronen periodisch sind. Die einzige von Rubinowicz[1] angegebene instabile Schwingungsart müßte man sich also durch irgend ein Gesetz verhindert denken. Von allen den zahlreichen verschiedenen Schwingungen, die dann in dem Modell möglich sind, interessieren für den hier vorliegenden Fall vor allem die Schwingungen der Kerne längs der Molekülachse, da diese an der Wärmebewegung am ehesten teilnehmen werden, denn sie sind nach den Präzessionsschwingungen die langwelligsten, die im Molekül vorkommen[2].

[1] Rubinowicz, Phys. Zeitschr. 18, S. 187, 1917.

[2] Rubinowicz, Phys. Zeitschr. 18, S. 194, 1917.

Wollte man nun das Kraftgesetz, nach dem die Kernschwingungen vor sich gehen, genau berücksichtigen, so könnte man eine Quantengleichung für die Energie gar nicht aufstellen. Für den allgemeinen Fall, bei dem die Elektronen Pendel- und Kreisbewegungen gleichzeitig ausführen, kennt man dieses Gesetz nicht einmal. Man darf aber annehmen, daß die Frage, ob sich die Formeln (50), (51) auch dann ergeben, wenn die Kerne kleine Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen, unabhängig davon ist, wie dieses Gesetz exakt lautet. Ich setze daher die Kraft, mit der die Kerne in die Ruhelage zurückgezogen werden, gleich

$$f(x) = -(2\omega_1^2 x + 3\omega_2^2 x^2 + \ldots, \qquad (52)$$

wobei $x$ der Abstand des Kernes von seiner Ruhelage $z_0$ ist. In erster Näherung trifft dieses Gesetz auch dann sicher zu, wenn man nur das erste Glied in (52) berücksichtigt, und es wird die aus diesem Ansatz erhaltene Energieformel den Einfluß der Schwingungen qualitativ sicher richtig wiedergeben.

Der Faktor $\omega_1^2$ in dem Ausdruck (52) bestimmt sich dadurch, daß beim Übergang zu dem Grenzfall der reinen Elektronen-Kreisbewegung das Kraftgesetz diejenige Schwingungsfrequenz liefern muß, die Rubinowicz und Laski[1] für die im kurzwelligen ultraroten Gebiet liegende Schwingung der Kerne berechnet haben. Es besteht bekanntlich zwischen $\omega_1^2$ und der Frequenz $\nu$ folgende Beziehung: $\omega_1^2 = 4\pi^2\nu^2 M$ (nicht $\frac{M}{2}$, denn es schwingen stets beide Kerne).

Um die Energieformel des Moleküls, bei dem auch die Kerne Schwingungen gegeneinander ausführen, zu erhalten, geht man von Gleichung (30) aus. Man muß zu dieser nur noch die kinetische Energie der Kernschwingungen und die Änderung, die die gesamte innere Energie des Molekel durch diese Schwingungen erfährt, hinzufügen. Letztere ist gemäß Gleichung (52) durch folgenden Ausdruck gegeben

$$\bar{\Phi}(x) = \omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 x^3 + \ldots. \qquad (53)$$

Für $z$ ist noch $(z_0 + x)$ zu setzen, wobei $z_0$ der in § 1 bestimmte halbe Kernabstand der ungestörten Molekel ist. In dem Ausdruck der potentiellen Energie in Gleichung (30) aber muß man anstatt $z$ $z_0$ schreiben; denn die Änderung der potentiellen Energie infolge

[1] Laski, Phys. Zeitschr. 20, S. 269, 1919.

der Kernschwingungen ist ja schon in $\bar{\Phi}(x)$ enthalten. Auf diesem Umstande, daß wir die Vorgänge in der Molekel selbst nicht einzeln betrachten, sondern nur die Änderung der gesamten inneren Energie der Molekel als Funktion von $x$ ansetzen, beruht die Möglichkeit, auch für dies erweiterte Problem eine Quantenformel aufzustellen. Drückt man nun noch $\dot{x}$ durch den Impuls $p_x$ resp. $\frac{\partial V}{\partial x}$ aus und die konstante Elektronenenergie und potentielle Energie der ungestörten Molekel durch $\alpha_4$, wobei $\alpha_4 = -\alpha$ schon im § 1 aestimmt wurde, so lautet die Energiegleichung

$$U = E - \alpha_4 = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2M(z_0+x)^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial V}{\partial \psi} - \frac{\partial V}{\partial \varphi}\cos\vartheta\right)^2\right. \tag{54}$$

$$\left. + \frac{1}{2M(z_0+x)^2}\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{2M}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2\right\} + A(1-\cos\vartheta) + \bar{\Phi}(x).$$

Zur Vereinfachung lasse ich aber nunmehr das Glied $A(1-\cos\vartheta)$ fort. Zu den Quantensätzen (47 a, b, c, d) tritt als fünfter noch hinzu

$$\circ\int \frac{\partial V}{\partial x}\,dx = g_5 = n_5 h. \tag{55}$$

Durch Separation erhält man für $g_1$ und $g_5$:

$$g_1 = \circ\int d\vartheta \sqrt{R_2 - \frac{(\alpha_2 - \alpha_3\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}} \tag{56}$$

$$g_5 = \circ\int dx \sqrt{4M\left(U - \bar{\Phi}(x)\right) - \frac{R^2}{(z_0+x)^2}}. \tag{57}$$

$R^2$ ist wieder eine Konstante, die bei der Integration von Gleichung (54) auftritt. $g_2$, $g_3$, $g_4$ bleiben unverändert. Der Ausdruck für $g_1$ in (41 a) geht in den von Gleichung (56) über, wenn man dort $A$ gleich Null und für $\left(4Mz^2(\alpha_1 - \alpha_4)\right)$ $R^2$ setzt. Für $R^2$ folgt aus (56) wie früher für $\left(4Mz^2(\alpha_1 - \alpha_4)\right)$

$$R^2 = \frac{(g_1+g_2)^2 - 4g_3^2}{4\pi^2} \quad \text{für } g_2 > 2g_3 \tag{58}$$

$$R^2 = \frac{(g_1+g_3)^2 - 4g_3^2}{4\pi^2} \quad \text{für } g_2 < 2g_3.$$

Die Integration von Gleichung (57) läßt sich folgendermaßen ausführen. Man entwickelt $\frac{1}{(z+x)^2}$ nach Potenzen von $x$, dann geht das Integral (57) über in

$$g_5 = \circ\int dx \sqrt{P(x)}, \tag{60}$$

wobei $P(x)$ eine Potenzenreihe von $x$ ist. Die Koeffizienten von $x$, $x^2$ und $x^3$ seien $b$, $c$, $d$. Diese sind

$$b = +\frac{2R^2}{z_0^3}; \quad c = -\left(4M\omega_1^2 + 3\frac{R^2}{z_0^4}\right); \quad d = \left(\frac{4R^2}{z_0^5} - 4M\omega_2^2\right).$$

Da alle Glieder der Summe $P(x)$ vom Gliede $x^3$ angefangen im Durchschnitt als klein gegen die übrigen Glieder des Radikandus in (60) angenommen werden dürfen, so kann man die Wurzel in eine Reihe entwickeln, und diese schon beim zweiten Gliede abbrechen. Setzt man

$$dx^3 + ex^4 + \ldots = T(x)$$

so geht das Integral in (60) über in

$$(61) \qquad g_5 = \circ\int dx\sqrt{a + bx + cx^2} + \frac{1}{2}\circ\int \frac{T(x)\,d(x)}{\sqrt{a + bx + cx^2}},$$

wobei

$$a = 4MU - \frac{R^2}{z_0^2}.$$

Das erste Integral allein gibt $g_5$ für den Fall einer reinen quasi-elastischen Kraft. Wir begnügen uns nun weiter mit dem ersten Gliede von $T(x)$ und führen die Integration der beiden Integrale nach der Sommerfeldschen Methode[1] in der $x$-Ebene aus. Ich führe einen Verzweigungsschnitt in der $x$-Ebene zwischen $x_{min}$ und $x_{max}$ und setze das untere Ufer als das positive fest. Der Integrationsweg umlaufe dann die Verzweigungspunkte im positiven Sinne. Deformiert man den Integrationsweg nunmehr in einen Umlauf um die Pole des Integrandus, so ist der Wert des Integrals gegeben durch

$$J = -2\pi i(N_1 + N_2 + \ldots),$$

wobei $N_1$ und $N_2$ die Residua in den Polstellen des Integrandus sind. Dabei ist das Vorzeichen der Wurzel so bestimmt, daß die Wurzel negativ (positiv) imaginär wird, wenn man von dem positiven Ufer des Verzweigungsschnittes durch einen negativen (positiven) Halbumlauf zu dem betreffenden Pole gelangt. (Ein solcher Halbumlauf bringt nämlich einen Faktor $e^{-i\frac{\pi}{2}} = -i$ resp. $e^{+i\frac{\pi}{2}} = +i$ mit sich.)

[1] Sommerfeld, Münch. Ber. 1917, S. 83.

Das erste Integral hat nur einen Pol bei $x = +\infty$. Aus der Reihenentwicklung in der Umgebung dieses Punktes folgt für das Residuum

$$N_\infty = +\frac{1}{8}\frac{b^2}{c\sqrt{c}} - \frac{a}{2\sqrt{c}}.$$

Also das Integral $J_1$

$$J_1 = -2\pi i N_\infty = \frac{2\pi}{\sqrt{-c}}\left(\frac{a}{2} - \frac{b^2}{8c}\right).$$

Das zweite Integral hat ebenfalls nur einen Pol, und zwar auch im Unendlichen. Das Residuum ergibt sich zu

$$N_\infty = \frac{1}{\sqrt{c}}\left(+\frac{5}{16}\frac{b^3}{c^3} - \frac{3}{4}\frac{ab}{c^2}\right).$$

Daraus folgt

$$J_2 = \frac{\pi d}{\sqrt{-c}}\left(\frac{3}{4}\frac{ab}{c^2} - \frac{5}{16}\frac{b^3}{c^3}\right)$$

und da ferner

$$g_5 = J_1 + J_2,$$

so ist

$$g_5 = \frac{\pi}{\sqrt{-c}}\left\{a\left(1 + \frac{3}{4}\frac{bd}{c^2}\right) - \frac{b^2}{4c}\left(1 + \frac{5}{4}\frac{bd}{c^2}\right)\right\}. \qquad (62)$$

Für die Energie $U$ folgt nach gehörigen Kürzungen, wobei für $R^2$ die Werte aus (58), (59) zu setzen sind,

$$U = g_5\nu + \frac{R^2}{2J}\left(1 + 3\frac{g_5}{4\pi^2 J\nu}\right) - \frac{R^4}{8\pi^2 J^3\nu^2}\left(1 + \frac{57}{4}\frac{g_5}{4\pi^2 J\nu}\right) \qquad (63)$$

$$+ \frac{3R^6}{2(4\pi^2)^2 J^5\nu^4}\left(1 + \frac{153}{8}\frac{g_5}{4\pi^2 J\nu}\right) + \frac{3\omega_2^2 z^3 R^2 g_5}{(4\pi^2)^3 J^3\nu^3} - \frac{27}{2}\frac{\omega_2^2 z^3 R^4 g_5}{(4\pi^2)^3 J^5\nu^5}$$

$J = 2Mz_0^2$. $\nu$ ist die Frequenz der Kernschwingung.

Zunächst ergibt sich aus dieser Gleichung, daß man die Energieformeln (50) und (51), die streng nur für einen „starren Körper" gelten, auch dann erhält, wenn man die Kerne als beweglich ansieht. Es treten nur noch die Glieder hinzu, die von der Schwingung der Kerne und von der Dehnung des Kernabstandes infolge der Rotation der Molekel herrühren.

Gleichung (63) ist immer dann anzuwenden, wenn man die Schwingungen der Kerne berücksichtigen muß. Also stets bei Anwendung der zweiten Quantentheorie (vergl. Seite 61). Da nun der Faktor, mit dem $R^2$ multipliziert ist, nicht mehr wie bei

den Gleichungen (50), (51) $\frac{1}{2J}$ ist, sondern gleich $\frac{1}{2J}\left(1+\frac{3g_5}{4\pi^2 J\nu}\right)$ so ist, wenn man die zweite Quantentheorie wie bisher nur auf die Kernbewegung anwendet, der aus der spezifischen Wärme unter Benutzung der Gleichungen (50), (51)[1] errechnete Wert des Trägheitsmomentes noch um ungefähr 12% zu erhöhen (wenn $2Mz_0^2 \sim 2\cdot 10^{-41}$), um zu dem wirklichen Wert des Trägheitsmomentes der Molekel zu gelangen (dabei ist $\nu$ zu ungefähr $10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$ angenommen worden). Ähnlich liegen die Verhältnisse für den Fall, daß man nach der ersten Quantentheorie rechnet, aber bei den Kernschwingungen eine Nullpunktsenergie vom Betrage $h\nu$ annimmt. Dann tritt wieder an Stelle des Faktors $\frac{1}{2Mz_0^2}$ $\frac{1}{2Mz_0^2}\left(1+\frac{3g_5}{4\pi^2 2Mz_0^2\nu}\right)$, und der aus der spezifischen Wärme mit Hilfe der Formeln (50), (51) erhaltene Wert für das Trägheitsmoment wäre um rund 25% zu erhöhen.

Für die dritte Möglichkeit schließlich, bei der man die erste Quantentheorie der Betrachtung zugrunde legt, aber ohne Nullpunktsenergie bei den Kernbewegungen rechnet, ist Formel (63) nicht geeignet. Denn für diesen Fall ist die Entwicklung in (61) nicht mehr zutreffend. Man darf sich überhaupt nicht verhehlen, daß auch bei den obigen Anwendungen alle von dem Integral $J_2$ herrührenden Glieder keine große Genauigkeit beanspruchen können. Um aber auch für den letzten Fall die Änderung, die die Energiegleichung durch die Dehnung des Kernabstandes infolge der Molekülrotation erfährt, mit genügender Genauigkeit zu erhalten, schlage ich folgenden Weg ein.

Ich beschränke die Betrachtung auf Moleküle, die nur Rotationen, also keine Präzessionsbewegung ausführen. Die Kraft, mit der die Kerne bei Entfernung aus ihrer Ruhelage in diese zurückgezogen werden, ist durch Gleichung (52) gegeben. Diese Kraft ist aber gleich der an den Kernen angreifenden Zentrifugalkraft. Diese läßt sich durch die Funktionen $g_1$ und $g_2$ ausdrücken. Es ist bekanntlich

$$M(z_0+x)^2\dot{\varphi}^2 = \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 2M(z_0+x)^2},$$

[1] Formel (50, 51) lautet nämlich unter Benutzung von $R^2$ für $A=0$:

$$U = \alpha_1 - \alpha_4 = \frac{R^2}{2J}.$$

wobei $\varphi$ die Winkelbeschleunigung in der Rotation ist. Die an einem Kern angreifende Kraft ist

$$M(z+x)\dot{\varphi}^2 = \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 2M(z_0+x)^3} = \frac{f(x)}{2}. \qquad (64)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich $x$ als Funktion von $g_1$ und $g_2$ bestimmen. Von der Reihe $f(x)$ kennt man nur den Faktor des ersten Gliedes $\omega_1^2$, $= 4\pi^2 M\nu^2$, wobei $\nu$ wieder die Frequenz der Kernschwingung ist. Die übrigen Faktoren sind unbekannt, man darf aber, wie gesagt, annehmen, daß die übrigen Glieder klein gegen das erste sind. Bei der Berechnung werde ich nur dieses berücksichtigen; man kann aber auf Grund von Gleichung (64) auch den Einfluß der übrigen bestimmen. Aus (64) folgt

$$\frac{(g_1+g_2)^2}{16\pi^2 M\nu^2} = 4\pi^2 M(z_0+x)^3 x$$

oder

$$\frac{(g_1+g_2)^2}{(4\pi^2 J\nu)^2} = \left(\frac{x}{z_0}\right)^4 + 3\left(\frac{x}{z_0}\right)^3 + 3\left(\frac{x}{z_0}\right)^2 + \left(\frac{x}{z_0}\right) \quad J = 2Mz_0^2. \qquad (65)$$

Da $\frac{x}{z_0}$ bei nicht zu großen Rotationen klein ist, kann man Gleichung (65) näherungsweise lösen, indem man $\left(\frac{x}{z_0}\right)^4$ und $\left(\frac{x}{z_0}\right)^3$ fortläßt. Dann folgt

$$\left(\frac{x}{z_0}\right)_1 = \frac{1}{6}\left\{\sqrt{1+12\frac{(g_1+g_2)^2}{(4\pi^2 J\nu)^2}} - 1\right\}. \qquad (66)$$

Man kann nun diesen Wert für $\frac{x}{z_0}$ in die Glieder $\left(\frac{x}{z_0}\right)^4$ und $\left(\frac{x}{z_0}\right)^3$ einsetzen und erhält so eine zweite Näherung. Diese Näherung wird in den meisten Fällen ausreichen, man vermeidet dann die Gleichung vierten Grades genau lösen zu müssen.

Die Energiegleichung ergibt sich nun sofort zu

$$U = \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 J}\left[\left(1+\frac{x}{z_0}\right)^{-2} + \left(\frac{4\pi^2 J\nu}{g_1+g_2}\right)^2\left(\frac{x}{z_0}\right)^2\right]. \qquad (67)$$

Dabei ist $\left(\frac{x}{z_0}\right)$ durch Gleichung (65) als Funktion von $(g_1+g_2)$ gegeben. Für kleine Werte von $\frac{x}{z_0}$ läßt sich Gleichung (67) auch schreiben:

$$U = \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 J}\left[1 - \frac{2x}{z_0} + \left(\frac{4\pi^2 J\nu}{g_1+g_2}\right)^2\left(\frac{x}{z_0}\right)^2\right]$$

oder wenn man $\frac{x}{z_0}$ auch durch Entwickeln der Wurzeln in (66) darstellt,

$$U = \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 J}\left\{1-\frac{x}{z_0}\left(2-\left(\frac{4\pi^2 J\nu}{g_1+g_2}\right)^2\frac{x}{z_0}\right)\right\}$$

$$= \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 J}\left\{1-\frac{x}{z_0}\left(2-\left(\frac{4\pi^2 J\nu}{g_1+g_2}\right)^2\cdot\left(\frac{g_1+g_2}{4\pi^2 J\nu}\right)^2\right)\right\} \quad (68)$$

$$= \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 J}\left(1-\frac{x}{z_0}\right).$$

In Gleichung (67) sucht das Glied $\left(1+\frac{x}{z_0}\right)^{-2}$ die Energie $U$ zu verkleinern, das andere Glied $U$ zu vergrößern. Die Entwicklung zeigt, daß für kleine $\frac{x}{z_0}$-Werte, d. h. bei kleinem $(g_1+g_2)$ und großem $J$ und $\nu$ diese Einflüsse sich praktisch gerade aufheben; denn der Wert von $\frac{x}{z_0}$ ist für die Fälle, bei denen diese Entwicklung genügend genau ist, recht klein.

Ich werde nun zunächst die spezifische Wärme für das ungestörte Modell berechnen und sodann zeigen, wie sich die erhaltenen Kurven ändern, wenn man Gleichung (67) verwendet.

## § 3.

## Die spezifische Wärme nach der ersten Quantentheorie.

### a) Der nicht entartete Fall.

Nach den bekannten Sätzen der statistischen Mechanik berechnet man die spezifische Wärme eines Gases von $N$ Molekülen ($N$ gleich Zahl der Moleküle pro Mol) auf folgende Weise. Nach der klassischen Theorie ist die charakteristische thermodynamische Funktion $\Phi$

$$\Phi = R\,ln\iiiint dp_1\,dq_1\,dp_2\,dq_2\,e^{-\frac{\alpha_1}{\varkappa T}} + \text{konst.},$$

wobei $\iiiint dp_1\,dq_1\,dp_2\,dq_2$ wieder ein Element des Phasenraumes ist und $p_i\,q_i$ kanonische Zustandsvariabeln. Thermodynamisch ist $\Phi$ folgendermaßen definiert:

$$\Phi = \frac{E}{T} - S.$$

$E$ Energie des Systems, $T$ absolute Temperatur, $S$ Entropie des Systems. Daraus ergibt sich die Energie

$$E = T^2\frac{d\Phi}{dT}.$$

Die Quantentheorie setzt die Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit alle einander gleich und nimmt sie endlich an

$$\iint dp\,dq = nh \quad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

Des weiteren sollen alle Elementargebiete resp. alle quantenmäßig ausgezeichneten Phasenpunkte bei Berechnung der Wahrscheinlichkeit für nicht entartete Systeme, wie wir es infolge des Richtungsfeldes vor uns haben, im allgemeinen das Gewicht 1 haben. Die sogenannte erste Quantentheorie nimmt an, daß die Energie, eine Funktion der $p_i$ und $q_i$, nur ganz bestimmte diskrete Werte annehmen kann, die durch die Quantengleichung

$$\iint dp\,dq = g = nh$$

bestimmt werden. Es lautet demnach $\Phi$ nach der ersten Quantentheorie

$$\Phi = R\,ln\,\Sigma p_n e^{-\frac{\alpha(g_i)}{\varkappa T}}, \tag{69}$$

wobei $p_n$ eine Gewichtsfunktion der einzelnen Zustände ist, die hier aus bestimmten, später zu erörternden Gründen (vergl. Seite 43) noch nicht gleich 1 gesetzt werden soll.

Die Summen sind über alle vorkommenden diskreten Energiewerte zu erstrecken. Insbesondere brauchen die Summen nicht immer unendlich viele Glieder zu haben. Es ist zum Beispiel in unserem Fall der Phasenraum als begrenzt anzusehen, wozu man etwa durch Gefäßwände oder Nachbarmoleküle berechtigt ist. Würde man im vorliegenden Fall die Summen alle bis ins Unendliche erstrecken, so würden die Reihen in (69) divergieren da im Nenner von $\alpha_1(g_i)$ Funktionen höheren Grades von $g_3$ und $g_4$ stehen als im Zähler. Ein Unendlichwerden der $g_3$ und $g_4$ würde bedeuten, daß die Dimensionen der Molekel auch ins Unendliche wachsen, und das ist eben durch Nachbarmoleküle usw. unmöglich gemacht.

Eine ähnliche Berücksichtigung des Volumens eines Gases macht man, wenn man nach der klassischen Theorie die Entropie eines einatomigen Gases berechnet. Diese ergibt sich als Funktion des Volumens der Gasmenge. In dem hier vorliegenden Fall würde sich die spezifische Wärme auch als Funktion des Volumens ergeben. Man wird aber sehen, daß sie sich nur unmerklich wenig mit dem Volumen ändert.

Bezeichnen wir in (69) $\frac{1}{\varkappa T}$ mit $\sigma$ und setzen

(70) $$\sum_{n_1 n_2} p_{n_1 n_2} \cdots e^{-\sigma \alpha_1} = Q(\sigma),$$

so gilt

$$\frac{d\Phi}{dT} = -\frac{1}{\varkappa T^2}\frac{d\Phi}{d\sigma}$$

(71) $$E = -\frac{1}{\varkappa}\frac{d\Phi}{d\sigma}$$

und die spezifische Wärme der Rotation

(72) $$C_R = \frac{dE}{dT} = \sigma^2 \frac{d^2\Phi}{d\sigma^2}.$$

Aus (69), (70), (71), (72) folgt dann

(73) $$C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln\, Q(\sigma).$$

Ich berechne die spezifische Wärme unter der Annahme, daß die Moleküle sich dauernd in einem schwachen Feld befinden, ich nehme aber $A$ nur sehr wenig von Null verschieden an, so daß das Glied mit $A$ in der Energiegleichung gegen die beiden ersten in der Rechnung zu vernachlässigen ist. Ich drücke nunmehr in (50) und (51) die $g$ durch Gleichung (74) aus.

(74) $$g_1 = n_1 h; \quad g_2 = n_2 h; \quad g_3 = n_3 h; \quad g_4 = n_4 h.$$

Also die Energiegleichung

(75) $$\alpha_1 = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{(n_1+n_2)^2 - 4n_3^2}{2Mz^2(n_3 n_4)}\right\} + \alpha_4(n_3 n_4) + A f_1(n_1 n_2 n_3 n_4) \qquad n_2 > 2n_3$$

(76) $$\alpha_1 = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{(n_1+2n_3)^2 - 4n_3^2}{2Mz^2(n_3 n_4)}\right\} + \alpha_4(n_3 n_4) + A f_2(n_1 n_2 n_3 n_4) \qquad n_2 < 2n_3.$$

Die Formel für die spezifische Wärme lautet dann

$$C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_0^\infty{}_{n_1} \sum_0^{n_3 max}{}_{n_3} \sum_0^{n_4 max}{}_{n_4}$$

$$\cdot \left\{ \sum_{2n_2}^\infty{}_{n_2} p_{n_1 n_2 n_3 n_4} e^{-\sigma \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{(n_1+n_2)^2-4n_3^2}{2Mz^2(n_3 n_4)}\right\} - \sigma\alpha_4(n_3 n_4)} \right.$$

$$\left. + \sum_0^{2n_3}{}_{n_2} p_{n_1 n_2 n_3 n_4} e^{-\sigma \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{(n_1+2n_3)^2-4n_3^2}{2Mz^2(n_3 n_4)}\right\} - \sigma\alpha_4(n_3 n_4)} \right\}.$$

Hierbei ist noch zu bemerken, daß man den Zustand, bei dem $n_3$ und $n_4$ beide gleichzeitig Null werden, ausschließen muß, da dieser Zustand sicher in der Natur nicht vorkommt.

Über die Gewichtsfunktion $p_{n_1 n_2 n_3 n_4}$ ist noch keine Verfügung getroffen. Allgemein setzt die erste Quantentheorie in nicht entarteten Fällen diese gleich 1; hier kann man diese Annahme, obwohl es sich um ein eindeutiges Problem handelt, ohne weiteres nicht machen. Denn es ist, worauf schon Planck hinweist, gar keine Möglichkeit gegeben, zu entscheiden, wieviel Moleküle mit kreisenden oder wieviel mit pendelnden Elektronen vorhanden sind. In unserem Fall jedoch ermöglicht sich, wie man sehen wird, auch eine Prüfung der Theorie ohne eine genaue Kenntnis der Gewichtsfunktion einfach durch Betrachtung der beiden extremen Fälle. Also entweder unter der Annahme nur von Pendelbahnen oder nur von Kreisbahnen.

Wir sehen daher zunächst nur Pendelbahnen für erlaubt an. Dann wird in Gleichung (77) $n_3 = 0$, das zweite Glied fällt fort und man erhält für $C_R$

$$C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_0^\infty{}_{n_1} \cdot \sum_0^\infty{}_{n_2} \cdot \sum_1^{n_4 \max}{}_{n_4} p_{n_1 n_2 n_4} e^{-\sigma \alpha_4}. \qquad (78)$$

Gemäß der Bemerkung, daß $n_3$ und $n_4$ nicht beide gleichzeitig Null werden können, beginnt die Summation über $n_4$ erst bei 1. Die Gewichtsfunktion $p_{n_1 n_2 n_4}$ setze ich nunmehr gleich 1. Jetzt muß man nur noch die obere Grenze, bis zu der $n_4$ summiert wird, bestimmen. Diese ergibt sich auf folgende Weise. Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes von bestimmter Energie $\alpha_1$ ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$w(\alpha_1) = \frac{e^{-\frac{\alpha_1}{\varkappa T}}}{\sum e^{-\frac{\alpha_1}{\varkappa T}}}, \qquad (79)$$

wobei die Summe über alle vorkommenden Energien zu erstrecken ist. Hier ist die Energie

$$\alpha_1 = \frac{h^2}{8\pi^2} \frac{1}{2M z^2} + \alpha_4,$$

wobei $n_2 = 0$, $n_1 = 1$ gesetzt ist. Man kann dann dieselben Betrachtungen für höhere Zahlen $n_1$ und $n_2$ anstellen. Nach § 1

ist für Pendelbahnen aus Gleichung (20, 21) und (22) und nach Tabelle 3 und 4

$$(80) \qquad \varepsilon = \frac{n_4^2 h^2}{2\mu\varepsilon^2 62{,}98} \qquad\qquad a_4 = -\frac{\mu\varepsilon^4 50{,}694}{n_4^2 h^2},$$

das in (79) eingesetzt für $T = 300^0$

$$\frac{a_1}{\varkappa T} = \frac{\mu\varepsilon^4 (62{,}98)^2}{4\pi^2 \frac{M}{\mu} n_4^4 h^2 \cdot 300\varkappa} - \frac{\mu\varepsilon^4 50{,}694}{\mu_4^2 h^2 \varkappa\, 300}$$

oder

$$\frac{a_1}{\varkappa T} = \frac{1{,}484}{n_4^4} - \frac{1366}{n_4^2}.$$

Wie man sieht, kann man das erste Glied gegen das zweite streichen, wenn $n_1$ und $n_2$, die gleich 1 resp. 0 gesetzt wurden, nicht zu hohe Werte annehmen. Dann lautet aber die Summe in (79)

$$(81) \qquad \sum_1^{n_4 \max} e^{\frac{a_1}{\varkappa T}} = e^{1366} + e^{\frac{1366}{4}} + \ldots$$

Das zweite Glied ist nun unmerklich klein gegen das erste. Folglich wird mit sehr großer Annäherung

$$w(a_1) = 1, \qquad \text{für } T = 300$$

wenn man annimmt, daß die Summe eine endliche Zahl von Gliedern hat. Wieviel Glieder sie hat, ist gleichgültig, wenn ihre Anzahl nur eine endliche ist, denn vom zweiten Glied angefangen sind alle Glieder gegen das erste unmerklich klein, folglich auch ihre Summe. Also kommt es praktisch gar nicht auf das Endglied der Summe an.

Aus (79) folgt aber dann, daß die Wahrscheinlichkeit für den ersten Energiezustand inbezug auf $n_4$ praktisch gleich 1 ist. Für die Folgenden also Null. Bei tieferen Temperaturen wird der Exponent von $e$ nur noch größer, also trifft dieselbe Folgerung erst recht zu. Dasselbe gilt für die Fälle, in denen $n_1$ und $n_2$ größer als 1 sind. Dann wird der Exponent des zweiten Gliedes in (81) nur noch kleiner. Wir können unsere Betrachtung daher auf Energien, bei denen $n_4 = 1$, beschränken.

Dann ergibt sich für die spezifische Wärme

$$(82) \qquad C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\sigma \frac{h^2}{8\pi^2}(n_1+n_2)^2 + \sigma a_4},$$

wobei $J$ das Trägheitsmoment des nunmehr als starr zu betrachtenden Modells ist: $J = 2Mz^2$. (83)

$J$ ist durch Gleichung (80), wenn $n_4 = 1$ gesetzt, gegeben. Auf den Wert von $a_4$ kommt es jetzt nicht mehr an, da dieser bei der zweimaligen Differentiation nach $\sigma$ herausfällt.

Dann stellt aber Gleichung (82) die spezifische Wärme einer in einem sehr schwachen Magnetfeld sich bewegenden starren Hantel dar. Dieser Fall ist nun von Reiche[1] aufs genaueste untersucht worden. Er zeigt, daß man nur unter einer künstlichen Annahme einen einigermaßen befriedigenden Kurvenverlauf erhält. Man muß nämlich die Nullzustände von $n_2$ verbieten, wozu doch gar kein physikalischer Grund anzugeben ist. Diese Kurve stimmt im übrigen nur dann mit der experimentell gefundenen ungefähr überein, wenn

$$J = 2{,}098 \cdot 10^{-41}$$

ist. Dieser Wert ist mehr als das Doppelte größer als der, der sich aus (83) ergibt. Nach (80) und (83) ist

$$J = 0{,}9117 \cdot 10^{-41}.$$

Man sieht also, daß unter der Annahme von nur Pendelbahnen eine Übereinstimmung mit den Messungen von Eucken und Scheel und Heuse und den Werten, die das Modell liefert, nicht zu erzielen ist.

Ich gehe nunmehr zur Betrachtung des andern Grenzfalles über. Ich mache also die Annahme, daß nur Moleküle mit Kreisbahnen möglich sind; das heißt, ich muß in Gleichung (77) $n_4$ dauernd gleich null setzen. Dann wird die Gewichtsfunktion $p_{n_1 n_2 n_4}$ wieder gleich 1. Die Summation über $n_3$ erfolgt auf gleiche Weise wie für den Fall der Pendelbahnen. Es ergibt sich auch hier, daß das erste Glied der Summe über $n_3$ sehr viel größer ist als die übrigen und diese daher fortgelassen werden können. Es ist nämlich nach (20, 21), (22) Tabelle 3 und 4

$$z = \frac{n_3^2 h^2}{2\mu\varepsilon^2 \, 35{,}857} \qquad a_4 = -\frac{\mu\varepsilon^4}{n_3^2 h^2 \, 43{,}566} \tag{84}$$

Da diese Werte sich von den entsprechenden des Pendelmodells nur um einen Faktor von der Größenordnung 2 resp. 1/2 unterscheiden, lassen sich die voraufgegangenen Rechnungen ohne weiteres auch auf den jetzigen Fall übertragen. Ich beschränke

[1] Reiche, Annal. 58, S. 680, 1919; S. 676; S. 678.

daher die Betrachtung auf Kreisbahnen mit der Quantenzahl $n_3 = 1$, da das Vorkommen von Bahnen mit höheren sehr selten ist.

Bei Berechnung der spezifischen Wärme ergibt sich hier insofern ein Unterschied gegen die früheren Ausführungen und auch gegen die bisherigen in der Einleitung erwähnten Arbeiten, die nur von einem Energieausdruck ausgehen, als nunmehr zwei Glieder in der Formel auftreten entsprechend den beiden verschiedenen Energiegleichungen (50), (51).

Bekanntlich gilt die erste (50) ($n_2 > 2 n_3$) bei dem wirklich entarteten Fall für Bewegungen, bei denen der Präzessionskegel die $z'$-Achse des Bezugssystems umschließt[1]. Die zweite Energieformel ($n_2 < 2 n_3$) entspricht einer Bewegung, bei der die $z'$-Achse außerhalb des Präzessionskegels liegt. Man erkennt dies leicht aus den Gleichungen (24), (26). Ersetzt man nämlich in (26) in dem Ausdruck von $p_\psi$ $\xi$ und $\eta$ durch die entsprechenden aus (24) und bedenkt, daß man $2\mu r^2$ gegen $2Mz^2$ streichen kann, so erhält man

$$p_\psi = 2Mz^2\dot{\psi}\sin^2\vartheta + 2\mu r^2\zeta\cos\vartheta. \tag{85}$$

Da nun, solange die $z'$-Achse außerhalb des Präzessionskegels liegt, $\dot{\psi}$ im Verlauf der Bewegung zweimal null wird, so wird für diese Punkte

$$p_\psi = 2\mu r^2\zeta\cos\vartheta = p_\varphi\cos\vartheta$$

also $p_\psi < p_\varphi$.

Da nun $p_\psi$ für die Dauer der Bewegung konstant ist ($p_\psi$ ist nämlich Integrationskonstante) folgt also für diese Art von Bewegung

$$p_\psi < p_\varphi.$$

Daß für den Fall der innerhalb des Präzessionskegels liegenden $z'$-Achse $p_\psi > p_\varphi$, ergibt sich aus der Energiegleichung (27). Man geht davon aus, daß die $z'$-Achse mit der Präzessionsachse zusammenfalle. Dann ist sicher $p_\psi \geqslant p_\varphi$. Man sucht nun denjenigen Winkel $\vartheta$, für den $p_\psi = p_\varphi$ wird. Daraus ergibt sich, daß nur dann $p_\psi = p_\varphi$, wenn die $z'$-Achse auf dem Mantel des Präzessionskegels liegt.

Ist $p_\psi < p_\varphi$, so beschreiben die Kerne also nicht mehr Bahnen, die um die $z'$-Achse herumführen. Demnach muß die Integration in (41 b) nicht mehr von 0 bis $2\pi$, sondern von $\psi_{\min}$ bis $\psi'_{\max}$ und zurück geführt werden[1]. Hieraus folgert Epstein

$$g_2 = 0$$

[1] Epstein, Phys. Zeitschr. 20, S. 291, 1919.

für jede Bewegung, bei der $p_\psi < p_\varphi$. Zu diesem Resultat kommt man, wenn man definiert

$$g_2 \equiv \circ\int p_\psi d\psi;$$

ersetzt man nun $d\psi$ durch $\dot{\psi} dt$, so folgt unmittelbar für die betrachteten Bewegungen $g_2 \equiv 0 = \circ\int p_\psi d\psi$. Bestimmt man hingegen die Quantenfunktionen, wie wir es oben getan haben, aus der Struktur des Phasenraumes, so gilt zunächst:

$$dg_1 dg_2 dg_3 dg_4 = dp_\vartheta d\vartheta dp_\psi d\psi dp_\varphi d\varphi dp_r dr$$

und daraus folgend

$$g_2 = \int p_\psi d\psi$$

zwischen den Grenzen, die $\psi$ durchläuft, integriert. Dabei kann aber $d_\psi$ nicht mehr durch $\dot{\psi} dt$ ersetzt werden, sondern $d\psi$ ist dabei als eine stets positive Größe definiert. Es wird also

$$g_2 = \int p_\psi d\psi$$

nicht null, sondern hat einen endlich positiven Wert. Damit fallen auch alle Folgerungen, die Epstein an das identische Verschwinden von $g_2$ geknüpft hatte, für uns fort. Diese Ausführungen betreffen, wie erwähnt, nur das entartete System.

Für den zunächst behandelten Fall, bei dem noch ein schwaches Feld vorhanden ist, ist das Integral über $\psi$ auch für $p_\psi < p_\varphi$ von 0 bis $2\pi$ zu nehmen. Man denke sich nämlich im entarteten Fall eine Bewegung, für die $p_\psi < p_\varphi$. Dann wird $\psi$, wie gesagt, nicht von 0 bis $2\pi$ durchlaufen. Schaltet man nun ein schwaches Feld in Richtung der $z'$-Achse ein, so wird nunmehr die Molekel anfangen, langsam um die $z'$-Achse zu rotieren, und damit durchläuft $\psi$ wieder alle Werte von 0 bis $2\pi$ und trotzdem wird $p_\psi < p_\varphi$ bleiben, wenn das Feld nur schwach genug ist. Es gilt also

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\psi = n_2 h.$$

Man muß daher beide Energieformeln als durchaus gleichwertig ansehen. Dann geht Gleichung (77) unter Fortlassung der Glieder $\alpha_4$ über in (für $n_3 = 1$)

$$C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \left\{ \sum_0^\infty {}_{n_1} \left( \sum_2^\infty {}_{n_2} e^{-\sigma \frac{h^2}{8\pi^2 J}(n_1+n_2)^2} + 2\, e^{-\sigma \frac{h^2}{8\pi^2 J}(n_1+2)^2} \right) \right\}, \quad (86)$$

[1] Epstein, Phys. Zeitschr. 20, S. 292, 1919.

wobei wieder $J = 2Mz^2$ und $z$ durch Gleichung (84) für $n_3 = 1$ gegeben ist, Zur Vereinfachung der Summation in (80) faßt man am praktischsten alle Glieder mit gleichen Exponenten zusammen, bei denen also im ersten Glied $(n_1 + n_2) = n$ und im zweiten Glied $(n_1 + 2) = n$ ist. Das erste Glied liefert nun $(n-1)$ Glieder mit dem Exponenten $n$, denn auf $(n-1)$ verschiedene Arten läßt sich $(n_1 + n_2)$ zu dem Werte $n$ kombinieren, wenn man bedenkt, daß $n_2$ nicht kleiner als 2 werden kann. Die Energie vom Betrage $\frac{h^2}{8\pi^2 J} n^2$ kommt also $(n+1)$mal vor. Man kann daher die Doppelsumme in (80) durch folgende einfache Summe ersetzen:

$$(87)\quad \sum_{0}^{\infty}{}_{n_1}\left\{\sum_{2}^{\infty}{}_{n_2} e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J}(n_1+n_2)^2} + 2\, e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J}(n_1+2)^2}\right\} = \sum_{2}^{\infty}{}_{n} (n+1)\, e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J} n^2}.$$

Die physikalische Bedeutung dieser rein algebraischen Umformung ist nun folgende: Der Phasenraum des betrachteten Systems ist durch (40) gegeben und die Wahrscheinlichkeitsfunktion $w(\alpha_1)$ für den Energiezustand $\alpha_1 = \frac{h^2 n^2}{8\pi^2 J}$ nach (70):

$$w(\alpha_1) = \frac{p_n e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J} n^2}}{\sum_{2}^{\infty}{}_{n} p_n e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J} n^2}},$$

wobei $p_n$ wieder eine Gewichtsfunktion ist. Berechnet man die Wahrscheinlichkeit irgend einer Verteilung über gewisse Abschnitte oder Urnen, so treten als Gewichtsfunktionen die Größen der Urnen auf, entweder ihre absoluten Größen oder ihre relativen. Ganz dasselbe ist hier der Fall. Der Größe der Urne entspricht hier nun die Anzahl der verschiedenen quantenmäßig erlaubten Punkte $g_1, g_2, g_3$ des Phasenraumes, die die Energie $\frac{h^2 n^2}{8\pi^2 J}$ besitzen. Würde diese Anzahl für alle Energien dieselbe sein, so kann man $p_n = 1$ setzen. Diese Anzahl ist aber hier von der Energie abhängig, nämlich gleich $(n+1)$. Die Umformung (87) bedeutet also physikalisch das Aufsuchen der Gewichtsfunktion $p_n$ (das heißt die Anzahl der erlaubten Phasenpunkte) eines Zustandes von der Energie $\frac{h^2 n^2}{8\pi^2 J}$. Diese Bedeutung der Umformung (87) wird im nächsten Kapitel bei Behandlung des entarteten Problems von Wichtigkeit sein.

Die spezifische Wärme ergibt sich nun aus (86) und (87)

$$C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_2^\infty (n+1)\, e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J} n^2}. \qquad (88)$$

Es sei hier bemerkt, daß für ein Molekül, bei dem das Impulsmoment in Richtung der Molekelachse nicht, wie in diesem Fall, zweiquantig, sonder $a$-quantig ist, der Ausdruck für die spezifische Wärme lautet

$$C_R = R\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_2^\infty (n+1)\, e^{-\frac{h^2\sigma}{8\pi^2 J} n^2}.$$

Bezeichnet man in (88) $\frac{h^2\sigma n^2}{8\pi^2 J}$ mit $\vartheta$, so ist

$$C_R = R\vartheta^2 \frac{d^2}{d\vartheta^2} ln \sum_2^\infty (n+1) e^{-n^2\vartheta}.$$

Durch Summation und Differentiation ergibt sich

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \left\{ \frac{300x^5 + 2160x^{12} + 980x^{17} + 7938x^{21} + 6144x^{26} + 20500x^{32} + \ldots}{9 + 24x^5 + 16x^{10} + 30x^{12} + 40x^{17} + 36x^{21} + \ldots} \right\}.$$

In folgender Tabelle ist $\frac{C_R}{R}$ als Funktion der Temperatur enthalten, wenn man für $J$ den Wert $2{,}81 \cdot 10^{-41}$ wählt, der sich aus (84) für $n_3 = 1$ ergibt. Sodann ist für $J$ derjenige Wert gewählt, der sich ergibt, wenn man den Wert von $\frac{C_R}{R} = 0{,}705$ auf die Temperatur $195^0$ festlegt. Dann wird $J = 4{,}35 \cdot 10^{-41}$ also bedeutend größer als der Wert des Trägheitsmomentes des Modells. Im ersten Fall verläuft die gefundene Kurve viel zu tief. Aber auch in dem zweiten Fall ist für hohe Temperaturen der Wert noch bedeutend zu klein. Der Verlauf der errechneten Kurve ist bei höheren Temperaturen eben viel flacher als der der experimentellen und es ist daher auch ohne Berücksichtigung des Modellwertes des Trägheitsmomentes keine Übereinstimmung zu erzielen.

Die nachstehenden Rechnungen zeigen, daß ein befriedigender Verlauf der Temperaturkurve der spezifischen Wärme nach dieser Methode nicht erhalten wird, wenn man nur einen der beiden Grenzfälle berücksichtigt.

Tabelle 5.

| T | Berechnet $J = 2{,}81 \cdot 10^{-41}$ | Berechnet $J = 4{,}35 \cdot 10^{-41}$ | Beobachtet |
|---|---|---|---|
| 45 | — | — | 0,01 |
| 47 | — | 0,006 | — |
| 65 | 0,006 | 0,058 | 0,030 |
| 91 | 0,050 | — | 0,136 |
| 110 | — | — | 0,323 |
| 138 | — | 0,525 | — |
| 197 | 0,525 | 0,705 | 0,711 |
| 270 | 0,700 | 0,786 | 0,93 |

Man könnte nun annehmen, daß sowohl Moleküle mit pendelnden Elektronen als auch solche mit kreisenden vorhanden sind. Es seien $N_1$ Molekel mit Pendelbahnen, $N_2$ Molekel mit Kreisbahnen vorhanden. Dann gilt zunächst

$$N = N_1 + N_2.$$

Es ist offenbar, daß das Verhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ unabhängig von der Temperatur sein muß, denn sonst würde man ein ganz beträchtliches Ansteigen der spezifischen Wärme über den Äquipartitionswert hinaus wahrnehmen müssen. Um nämlich ein Mol des Gases, das nur aus Molekeln mit Pendelbahnen besteht, in ein solches, das nur aus Molekeln mit Kreisbahnen besteht, zu überführen, ist eine Wärmemenge von 110000 cal nötig, eine Energie, die sehr viel größer ist, als die Rotationsenergie der Kerne. Wenn also auch nur ein sehr kleiner Bruchteil von Pendelmolekülen in Kreismoleküle übergehen würde, wäre noch immer eine beträchtliche Wärmezufuhr nötig.

Ist aber $\frac{N_1}{N_2}$ von Anfang an gegeben, dann läßt sich die spezifische Wärme einfach durch Addition der Kurven für die beiden Grenzfälle ermitteln. Nun liefern diese Kurven alle für hohe Temperaturen viel zu kleine Werte. Es ist also unmöglich, welchen Wert das Verhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ auch annimmt, bei hohen Temperaturen ein mit der Erfahrung übereinstimmendes Ergebnis zu erhalten.

### b) Der Fall der Entartung.

Dieses in zweifacher Hinsicht nicht befriedigende Ergebnis gibt Veranlassung, die den bisherigen Betrachtungen zugrunde liegende Annahme, daß schwache molekulare Richtungsfelder existieren, aufzugeben, und dieselben Rechnungen für den wirklich entarteten Fall durchzuführen. Die im Anfang von § 2 zitierte Arbeit von Rubinowicz schien, wie gesagt, dafür zu sprechen, daß in der Tat keine Felder vorhanden sind. Man darf aber nicht übersehen, daß im Gegensatz hierzu die Untersuchung Holtsmarks über die Verbreiterung von Spektrallinien das Vorhandensein elektrischer Molekularfelder wahrscheinlich gemacht hat. Ich glaube aber, man kann daraus doch nicht unbedingt schließen, daß das Problem ein eindeutiges ist. Es werden nämlich diese Felder dauernd ihre Richtung ändern, und infolgedessen wird, worauf es doch gerade ankommt, dann gar keine Richtung im Raume für das Molekül ausgezeichnet sein, wenn die Richtung des Feldes sich schon während einer Umdrehung der Kerne beträchtlich ändert. Besonders möchte ich darauf hinweisen, daß das Gravitationsfeld der Erde nicht die Wirkung eines Richtungsfeldes für die Moleküle hat; denn wenn diese sich um ihrem Schwerpunkt bewegen, wird der Einfluß eines Schwerfeldes null.

Ich versuche daher nunmehr, ob unter der Annahme eines wirklich entarteten Systems eine bessere Übereinstimmung der berechneten Temperaturkurven der spezifischen Wärme mit der Erfahrung zu erzielen ist. Gemäß den Ausführungen im Anfang von § 2 bleiben die Quantenansätze (41a), (41b), (41c), (41d) bestehen, denn diese waren für den nicht entarteten Fall die richtigen und müssen infolgedessen nach der Adiabatenhypothese auch dann richtig sein, wenn die Stärke des Richtungsfeldes null wird[1]. Es treten aber noch unendlich viele andere hinzu, die man alle als gleichberechtigt ansehen muß; denn sie lassen sich alle durch Grenzübergang aus den Quantenansätzen eines eindeutigen Systems herleiten. Bezeichnet man die neu hinzutretenden Quantenfunktionen mit $g_1' g_2' g_3' g_4' \ldots g_1'' \ldots$, so ergibt sich in unserm Fall

$$g_3 \equiv g_3' \equiv g_3'' \ldots, \qquad g_4 \equiv g_4' \equiv g_4'' \ldots \tag{89}$$

[1] Smekal, Phys. Zeitschr. 19, S. 140, Anm. 2, 1918.

Die Funktionen $g_1$ und $g_2$ sind hingegen nicht mit den Funktionen $g_1' g_2'$, $g_1''$, $g_2''$ ... identisch. Ich nehme nun alle Quantenansätze als gleich berechtigt an. Dann kommt jeder Zustand in der Natur vor, der einem Phasenpunkt entspricht, der mit diesen Quantenansätzen vereinbar ist. Beschreibe ich nun die Zustände durch die Funktionen $g_1, g_2, g_3, g_4$, die durch (41a), (41b), (41c) und (41d) definiert sind, so sind, wie gezeigt wurde, auch solche Zustände möglich, bei denen $g_1$ und $g_2$ jeden beliebigen Wert haben. Dabei besteht aber zwischen $g_1$ und $g_2$ noch eine Beziehung, die durch die Energieformeln (50) und (51) ausgedrückt wird. Denn diese Energieformeln behalten für alle Quantenansätze dieselbe Form und nehmen daher auch stets dieselben quantenmäßig ausgezeichneten Werte an.

Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgt nun wie vorhin aus der charakteristischen thermodynamischen Funktion $\bar{\Phi}$ in Gleichung (69). Für den nicht entarteten Fall setzte man die Gewichtsfunktion gleich der Anzahl der erlaubten Phasenpunkte, die einer quantenmäßig bestimmten Energie entsprachen. Genau so geht man bei dem entarteten System vor. Nur ist diese Anzahl jetzt nicht bekannt. Man kennt also die absolute Größe der Gewichte nicht. Eine genaue Betrachtung der quantenmäßig ausgezeichneten Energieflächen im Phasenraum liefert uns aber die relative Größe der Gewichte. Die Kenntnis dieser genügt aber schon zur Berechnung der spezifischen Wärme.

Ich werde nunmehr die spezifische Wärme zunächst wieder nur für Moleküle mit pendelnden Elektronen berechnen, für die also $n_3 = 0$, $n_4 = 1$ ist.

Dann erhält man entsprechend Gleichung (77)

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \frac{d^2}{d\vartheta^2} ln \sum_0^\infty p_n e^{-\vartheta (g_1 + g_2)^2}. \tag{90}$$

Die Konstante $e^{-\frac{a_4}{\varkappa T}}$ unter dem Summenzeichen ist bereits fortgelassen, da sie ohne Einfluß ist. Die Summation in (90) ist nunmehr über die einzelnen diskreten Energiewerte zu erstrecken, die durch folgende Gleichung gegeben sind:

$$g_1 + g_2 = nh. \tag{91}$$

Zur Ermittelung der Gewichtsfunktion betrachten wir die Energieflächen im Phasenraum. Und zwar betrachten wir nur die zur

$g_1 g_2$-Ebene parallele Ebene, die durch den Punkt $g_3 = 0$, $g_4 = h$ geht. Gemäß den obigen Ausführungen sind alle Phasenpunkte der Geraden $g_1 + g_2 = nh$ möglich. An Stelle der Anzahl von erlaubten Phasenpunkten tritt in unserem Fall die Länge der Geraden $g_1 + g_2 = nh$ auf. Die Länge der Geraden, die der Energie $\frac{h^2 n^2}{8\pi^2 J}$ zukommt, verhält sich dann zu derjenigen, die zu der Energie $\frac{h^2(n+1)^2}{8\pi^2 J}$ gehört, wie $n:(n+1)$. Setzt man also für die Energie $\frac{h^2 n^2}{8\pi^2 J}$ das Gewicht 1 fest, so gilt allgemein

$$p_n = n. \tag{92}$$

Diese Art, die Gewichtsfunktion zu ermitteln, steht in einem gewissen Gegensatz zu einer ähnlichen Betrachtung von Sommerfeld[1]. Dort wird versucht, aus den Elementargebieten, die eine Fläche konstanter Energie umgeben, die Gewichtsfunktion herzuleiten. Ich möchte noch bemerken, daß man zu derselben Gewichtsfunktion (92) auch auf rein algebraischem Wege, wie bei dem eindeutigen Fall, kommen kann. Aus Gleichung (92) folgt

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_0^\infty {}_n e^{-\frac{h^2 n^2}{8\pi^2 J \varkappa T}}. \tag{93}$$

Zunächst sieht man, daß es gar nicht darauf ankommt, ob man mit oder ohne Nullpunktsenergie rechnet; denn die Energie null hat auch das Gewicht null. Ferner ist es für den Fall der spezifischen Wärme ohne Belang, ob man, wie Reiche[2], negative und positive oder nur positive Drehungen in Betracht zieht. Dadurch würde nur ein konstanter Faktor zu dem Gewicht treten und der hebt sich bei der Differentiation fort.

Gleichung (93) ist identisch mit der von Frau Rotszayn[3] auf Grund der zweiten Quantentheorie unter Annahme eines Richtungsfeldes erhaltenen Formel. Die hieraus sich ergebende Kurve stimmt bekanntlich von allen bisher gefundenen Kurven am besten mit den experimentellen Werten überein. Diese Methode also, die ein wirklich entartetes Problem ihren Betrachtungen zugrunde legt, ist der Methode, die von der Annahme eines Richtungsfeldes ausgeht, insofern überlegen, als sie

[1] Sommerfeld, Münch. Ber. 1917, S. 83.
[2] Reiche, Annal. 58, S. 661, 1919.
[3] Rotszayn, Annal. 57, S. 81, 1918.

die bisher beste Kurve ohne irgend welche künstliche Annahmen ergibt. (Bei der vorigen Methode war das nicht der Fall; vergl. Seite 45.)

Die große Diskrepanz aber zwischen dem aus der günstigsten Kurve ermittelten Trägheitsmomente und dem aus Gleichung (80) für $n_3 = 0$, $n_4 = 1$ erhaltenen bleibt bestehen.

Ich gehe jetzt zu dem andern Grenzfall über. Die Elektronen sollen sich also nur auf Kreisen bewegen, es kommen daher nur Molekel vor, bei denen $n_4 = 0$ und $n_3 = 1$. Gemäß den Ausführungen unter a) gelten für diesen Fall dieselben Quantenansätze wie früher, nur muß man für $g_2 = \int p_\psi d\psi$ die Grenzen des Integrals über $\psi$ richtig wählen; $g_2$ bleibt, wie gesagt, stets endlich und positiv.

Die Größe der Gewichtsfunktion erhalte ich auf dieselbe Weise, wie bei den Molekeln mit pendelnden Elektronen. Es ist hier übersichtlicher, wenn man die Energiegleichungen (75), (76) in etwas anderer Form schreibt. Ich setze in (75), da $n_2 > 2n_3$: $n_2 = n_2' + 2n_3$ und ferner $n_1 + n_2' = n'$, in Gleichung (76) $n_1 = n'$. Dann gehen (75) und (76) über in

$$a_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 J}\{(n' + 2n_3)^2 - 4n_3^2\} + a_4 \tag{94}$$

$$a_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 J}\{(n' + 2n_3)^2 - 4n_3^2\} + a_4 . \tag{95}$$

Die Gleichungen werden also vollkommen identisch. Betrachtet man nunmehr die Flächen quantenmäßig ausgezeichneter Energien im Phasenraum, so ergibt sich in ähnlicher Weise wie bei den Molekeln mit Pendelbewegung als Gewichtsfunktion

$$p_n = (n' + 2n_3). \tag{96}$$

Die Gleichung für die spezifische Wärme lautet dann

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_0^\infty {}_{n'} (n' + 2n_3) e^{-\vartheta (n' + 2n_3)^2} \tag{97}$$

oder für $n_3 = 1$ und wenn man $n' + 2n_3$ nun wieder gleich $n$ setzt:

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_3^\infty {}_n e^{-\vartheta n^2} . \tag{98}$$

Wenn man $e^{-\vartheta}$ mit $x$ bezeichnet und einen Exponenten von $x$ mit $d_n$, einen andern mit $d_{n'}$, so geht obige Formel nach zweimaliger Differentiation über in

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \frac{\frac{1}{2}\sum_3^\infty{}_n \sum_3^\infty{}_{n'}\, n \cdot n' (d_n - d_{n'})^2 x^{d_n + d_{n'}}}{\frac{1}{2}\sum_3^\infty{}_n \sum_3^\infty{}_{n'}\, n \cdot n' x^{d_n + d_{n'}}}.$$

Den Faktor $\frac{1}{2}$ kann man auch fortlassen, wenn man festsetzt, daß jede Kombination nur einmal vorkommen soll. Für den Ausdruck im Nenner kann man auch schreiben

$$\sum_3^\infty{}_n x^{d_n}.$$

In unserem Fall ist $d_n = n^2$.

Die Summation fängt in (98) erst bei 3 an, denn für $n = 2$ ist $n' = 0$ also $g_1 = 0$ und damit ist auch $g_2 = 0$. Dieser Punkt entspricht dem Zustand, bei dem die Kerne in Ruhe sind. Für ein Molekül wieder, bei dem das Impulsmoment längs der Molekelachse nicht zweiquantig, sondern a-quantig ist, ergibt sich als Ausdruck für die spezifische Wärme ähnlich wie oben

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum_{a+1}^\infty{}_n e^{-\vartheta n^2}. \tag{99}$$

Gleichung (98) unterscheidet sich von (93) nur dadurch, daß die Summation nicht von 0, sondern von 3 bis $\infty$ geführt wird; dementsprechend ist Gleichung (93) nur ein Spezialfall von (99) nämlich für $a = 0$. Die Auswertung der Summe in (98) ergibt:

$$\frac{C_R}{R} = \vartheta^2 \left\{ \frac{588x^7 + 3840x^{16} + 1620x^{23} + 13122x^{27} + 9606x^{34} \ldots}{9 + 24x^7 + 16x^{14} + 30x^{16} + 40x^{23} + 36x^{27} + \ldots} \right\}. \tag{100}$$

Für $J = 2{,}81 \cdot 10^{-41}$, dem Werte, der sich für $J$ aus (84) ergibt, sind die Werte von $\frac{C_R}{R}$ in Spalte 1 der Tabelle eingetragen, für $J = 5{,}650 \cdot 10^{-41}$, dem Werte, der die Kurve am besten mit den Messungen in Übereinstimmung bringt, befinden sich die zugehörigen Werte von $\frac{C_R}{R}$ in Spalte 2.

Tabelle 6.

| T | Berechnet $J = 2{,}81 \cdot 10^{-41}$ | Berechnet $J = 5{,}65 \cdot 10^{-41}$ | Beobachtet |
|---|---|---|---|
| 65 | — | — | 0,030 |
| 70 | — | 0,059 | 0,060 |
| 100 | — | 0,2365 | 0,222 |
| 107 | 0,059 | — | — |
| 110 | — | — | 0,363 |
| 153 | 0,2365 | — | — |
| 197 | — | — | 0,719 |
| 200 | — | 0,7207 | — |
| 273 | — | — | 0,937 |
| 280 | — | 0,8695 | — |
| 306 | 0,7207 | — | — |

Man sieht also, daß auch in diesem Falle, wenn man für $J$ den Wert des Molekülmodells einsetzt, die Kurve der spezifischen Wärme zu tief verläuft. Mit dem Trägheitsmoment aber, mit dem die Kurve am besten den Euckenschen Messungen angepaßt ist, ergibt sich bei tiefen und mittleren Temperaturen zwar eine recht gute Übereinstimmung; bei hohen Temperaturen liegen hingegen die berechneten Werte um 8% zu tief. Eine solche Abweichung ist aber bei hohen Temperaturen keineswegs mehr durch Ungenauigkeit der Messungen zu erklären. Auch der Einfluß anderer Schwingungen im Modell ist nicht groß genug, wie wir sehen werden, um den Kurvenverlauf merklich zu ändern.

Da auch bei Molekülen mit Pendelbahnen die berechneten Werte zu tief lagen, so erhält man auch dann keine Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man wieder annimmt, daß ein Teil der Moleküle kreisende, der andere pendelnde Elektronen besitzt.

Die obigen Rechnungen führen also, wenn man sich auf den Standpunkt der ersten Quantentheorie stellt und die Trägheitsmomente als konstant ansieht, zu dem Ergebnis, daß die betrachteten Molekülmodelle ein mit der Erfahrung in Widerspruch stehendes Verhalten zeigen würden. Ihre Trägheitsmomente sind, welche Annahme man auch der Theorie der spezifischen Wärme zugrunde legt, ganz bedeutend zu klein.

Diese starke Diskrepanz wird auch dann nicht behoben, wenn man die Schwingungen der Kerne gegeneinander berücksichtigt. Macht man (vergl. Seite 38) für die Kernschwingung die Annahme einer Nullpunktsenergie, so muß man, wie dort ausgeführt wurde, das Trägheitsmoment nur noch größer annehmen. Der Unterschied gegen den Wert des Modells würde also nur noch vermehrt.

Sieht man aber von den speziellen Werten des Modells ab, so bleibt auch dann noch ein Unterschied zwischen der theoretisch berechneten Kurve und der experimentellen bestehen. Auch bei der bisher besten Kurve, die man für den Fall der Entartung und unter der Annahme erhielt, daß das Molekül kein Drehmoment längs seiner Achse besitzt, lagen bei mittleren Temperaturen (200° absolut) die theoretischen Werte ungefähr 13% über den experimentell gefundenen. Ich will nun untersuchen, ob unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Trägheitsmomentes mit der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kerne eine bessere Übereinstimmung zu erzielen ist. Die Energiegleichung lautet nach (67)

$$U = \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 J}\left\{\left(1+\frac{x}{z_0}\right)^{-2}+\left(\frac{4\pi^2 J\nu}{g_1+g_2}\right)^2\left(\frac{x}{z_0}\right)^2\right\}. \qquad (101)$$

$x$ ist aus (65) zu berechnen. Für $\nu$ setzte ich den Wert $10^{14}$. Dieser ist zwar etwas kleiner als der von Rubinowicz für das Bohr-Debyesche Modell berechnete; mit ihm läßt sich aber die spezifische Wärme bei sehr hohen Temperaturen (1000° absolut) am besten darstellen [1]. Ich habe nun für drei verschiedene $J$-Werte $J = 1\cdot 10^{-41}$, $J = 2\cdot 10^{-41}$ und $J = 3\cdot 10^{-41}$ die Klammer in (101) berechnet. In folgender Tabelle gebe ich ihren Wert für $g_1+g_2 = 2h$ und $g_1+g_2 = 5h$ an. Man erkennt daraus die Änderung des Klammerwertes mit wachsendem $n$.

| | $U$ nach Gleichung (101) für | | |
|---|---|---|---|
| | $J = 1\cdot 10^{-41}$ | $J = 2\cdot 10^{-41}$ | $J = 3\cdot 10^{-41}$ |
| $n = 2$ | $\frac{3{,}6608}{8\pi^2 J}$ | $\frac{3{,}91}{8\pi^2 J}$ | — |
| $n = 5$ | $\frac{18{,}065}{8\pi^2 J}$ | $\frac{22{,}93}{8\pi^2 J}$ | $\frac{23{,}424}{8\pi^2 J}$ |

[1] Pier, Zeitschr. f. Elektro-Chemie 15, 1919.

Den Wert $J = 2 \cdot 10^{-41}$ haben ungefähr die am besten stimmende Kurve und zwei von Reiche[1] unter Annahme von Nullpunktsenergie und negativen und positiven Drehungen bestimmte Kurven. Die Berechnung nach (101) ergibt von den früheren nur sehr wenig abweichende Werte. Bei hohen Temperaturen ist $\frac{C_R}{R}$ höchstens um 1% größer als der früher berechnete Wert. Bei den beiden Reicheschen Kurven führt diese Änderung nur eine sehr geringe Besserung herbei; denn diese Kurven liegen bei hohen Temperaturen um rund 15%—20% unter dem Äquipartitionswert. Bei der „bisher besten" Kurve hingegen wird die Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund durch Berücksichtigung der Variabilität des Trägheitsmomentes eher noch ein wenig schlechter.

Bei Kurven mit noch größerem Trägheitsmoment (siehe Seite 50 und 56) ist die Korrektion so gering, daß die nach (101) berechneten Werte von $\frac{C_R}{R}$ mit den ursprünglichen praktisch zusammenfallen. Anders liegt es bei Kurven mit kleinem Trägheitsmoment (vergl. Kurve I, II und VI bei Reiche[1]). Hier sind bei hohen Temperaturen die nach (101) berechneten Werte um zirka 20% größer als die ursprünglichen. Der Anstieg der Kurve wird dadurch noch steiler. Da die unkorrigierten Kurven schon zu steil ansteigen, ist also durch Benutzung der Formel (101) keine Besserung zu erzielen. Um diese Kurven unter Annahme eines variablen Trägheitsmomentes genau zu erhalten, müßte man allerdings auch den Faktor des zweiten Gliedes in (52) kennen; denn dieser spielt bei kleineren Trägheitsmomenten schon eine beträchtliche Rolle.

Man kommt also zu dem Schluß, daß auch unter Annahme von veränderlichen Trägheitsmomenten an dem bisherigen Ergebnis nichts wesentliches geändert wird. Man muß daher sagen, daß die hier der Betrachtung zugrunde liegenden Molekülmodelle kein genaues Abbild des Wasserstoffmoleküls sein können. Darüber hinaus muß man aber feststellen, daß, auch wenn man von den Modellen ganz absieht, keine der erhaltenen Kurven die Messungen vollkommen richtig wiedergibt. Die mit der experimentellen Untersuchung noch am ehesten übereinstimmende Kurve erhält man unter Annahme eines entarteten Systems für ein Modell, das kein Drehmoment längs seiner Achse besitzt. Dieselbe Kurve hat Frau Rotszayn durch Anwendung der zweiten Quanten-

[1] Reiche, Annal. 58, S. 680, 676, 678, 1919.

theorie auf die Kernbewegung und Reiche auch für die erste Quantentheorie, aber nur unter recht „künstlichen Annahmen“ erhalten. Auch dann erhält man kein günstigeres Ergebnis, wenn man etwa in den Definitionsgleichungen (41 b), (41 c) von $g_2$ und $g_3$ für beide Integrale gleiche Grenzen annimmt. Wie ich mich durch Rechnung überzeugt habe, erhält man sowohl für den entarteten wie nicht entarteten Fall einen mit der Erfahrung zu wenig übereinstimmenden Kurvenverlauf.

Man muß nun fragen, ob die bisher „beste“ Kurve wirklich als die „richtige“ anzusehen ist und ihre Abweichungen von den experimentellen Werten durch Ungenauigkeiten der Messungen zu erklären sind, oder ob es theoretische Gründe gibt, die einen anderen Kurvenverlauf als möglich erscheinen lassen. Da muß man nun sagen, daß der Verlauf der Temperaturkurve der spezifischen Wärme auch abhängig davon ist, wie die Elektronen im Molekül sich bewegen. Es wurde gezeigt, daß man verschiedene Kurven erhält, je nachdem, ob die Elektronen Pendel- oder Kreisbewegungen ausführen. Infolgedessen scheint es durchaus denkbar zu sein, daß, wenn die Bahnen der Elektronen im Molekül einen anderen Verlauf haben, als wie wir es bisher angenommen haben, dadurch auch die Temperaturkurve der spezifischen Wärme modifiziert wird.

Ich möchte an dieser Stelle nochmals darauf hinweisen, daß auch bei dem Molekülmodell mit „reinen Pendelbahnen“ die Elektronenbewegung noch nicht die richtige sein kann, wenn auch dieses Modell ein diamagnetisches Verhalten zeigt und auch nach der Lenzschen Theorie[1] die richtigen Bandenspektra liefern würde; denn außer der oben festgestellten Diskrepanz in dem Verhalten der spezifischen Wärme besteht auch bei den reinen Pendelbahnen noch ein Unterschied zwischen Theorie und Erfahrung bei der Dissoziationswärme. Nach dem Experiment liegt diese zwischen 80000 bis 100000 cal. Das Modell liefert aber den ganz bedeutend größeren Wert von 172000 cal.

## § 4.

## Die spezifische Wärme nach der zweiten Quantentheorie.

Der Mißerfolg, der sich aus obigen Ausführungen für das Modell ergibt, kann aber noch nicht als eine endgültige Entscheidung zuungunsten des Modells angesprochen werden. Man muß vielmehr untersuchen, ob nicht die Anwendung der zweiten

Quantentheorie ein wesentlich anderes Ergebnis herbeiführt. Die hieraus folgende Behandlungsweise ist nicht mehr ausschließlich auf reine Kreisbahnen und geradlinige Pendelbahnen beschränkt, sondern es kommen auch alle in § 1 berechneten Zwischenbahnen vor. Die Unsicherheit, die bei Benutzung der ersten Quantentheorie dadurch entstand, daß kein bestimmtes Maß dafür gegeben war, wieviel Moleküle mit Kreisbahnen und wieviel mit Pendelbahnen vorhanden sind, ist hier beseitigt; denn die zweite Quantentheorie legt den Anteil der Kreis- und Pendelbahnen an der Bewegung eindeutig fest.

Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgte wie vorhin aus der charakteristischen thermodynamischen Funktion $\bar{\Phi}$. Dabei besteht zwischen $\bar{\Phi}$ und der Zustandssumme dieselbe Beziehung wie früher, Gleichung (69). Nur die Definition der Zustandssumme ist jetzt eine andere. Für die erste Quantentheorie war die Summe über alle quantenmäßig ausgezeichneten Phasenpunkte zu erstrecken. Die zweite Theorie hingegen sieht bekanntlich alle Phasenpunkte als möglich an. An allen Stellen des Phasenraumes, an denen eine der Funktionen $g_i$ gleich einem ganzen Vielfachen von $h$ ist, ändert sich die Verteilungsdichte der Moleküle über den Phasenraum sprunghaft, während sie an den übrigen Punkten konstant ist. Daher ist die Zustandssumme über alle Elementargebiete zu erstrecken. Diese sind gegeben durch

$$G_{n_i} \ldots = \int_{g_i = n_i h}^{g_i = (n_i + 1)h} \int \int dg_i \ldots \tag{102}$$

Innerhalb eines solchen Elementargebietes ist nach Obigem die Verteilungsdichte konstant. Demnach sind in (69) an Stelle der diskreten Energiewerte die mittleren Energien in einem Elementargebiet zu setzen. Die charakteristische thermodynamische Funktion wird dann durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\bar{\Phi} = R \ln \sum e^{-\frac{\bar{a}_1}{\varkappa T}} \cdot \frac{G_{ni} \ldots}{h^f}. \tag{103}$$

Dabei ist im allgemeinen $G_{ni} = h^f$, wenn $f$ die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems bedeutet. $\bar{a}_1$ ist in (103) als mittlere Energie in dem Elementargebiet $G_{ni}$ durch folgende Gleichung definiert:

$$\bar{a}_{1\, n_1 n_2} = \frac{\int_{h n_1}^{h(n_1+1)} \int_{h n_2}^{h(n_2+1)} a_1 \, dg_1 \, dg_2}{G_{n_1 n_2}}. \tag{104}$$

Aus (103) ergibt sich, wie früher, die spezifische Wärme zu

$$\frac{C_R}{R} = \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} ln \sum Q(\sigma), \tag{105}$$

dabei ist

$$Q(\sigma) = \sum e^{-\sigma \bar{a}_1} \frac{G_{n_1} \cdots}{h^f}.$$

Zur Berechnung der spezifischen Wärme ist also zunächst die Kenntnis der mittleren Energie (104) notwendig.

a) Unter der Annahme, daß die Molekel sich in einem schwachen Richtungsfeld befindet, wird in unserem Falle

$$G_{n_1 n_2 n_3 n_4} = \int_{n_1 h}^{(n_1+1)h} \int_{n_2 h}^{(n_2+1)h} \int_0^h \int_0^h dg_1 dg_2 dg_3 dg_4. \tag{106}$$

Es kommen jetzt alle vier Funktionen $g$ vor, da die Berechnung nicht mehr auf die Grenzfälle von verschwindenden $g_3$ resp. $g_4$ beschränkt ist. Die Funktionen $g_3$ und $g_4$ variieren nur zwischen o und $h$, da schon oben gezeigt wurde, daß die Wahrscheinlichkeit für Zustände, bei denen $g_3 = 2h$ resp. $g_4 = 2h$ äußerst gering ist. Ganz entsprechend ist hier die Verteilungsdichte der Molekel in dem Elementargebiet, bei dem $g_3$ und $g_4$ zwischen $h$ und $2h$ liegen, unendlich klein gegen die im ersten Elementargebiet.

Man könnte nun meinen, daß zu dem Ausdruck für $G_{ni}$ auch noch die Funktion $g_5$ (vergl. Seite 37) hinzutreten müsse, denn nach der zweiten Quantentheorie ist der Nullzustand der Bewegung dadurch charakterisiert, daß alle Moleküle sich in dem ersten Elementargebiet befinden; in unserem Falle also im Elementargebiet eins in bezug auf $g_5$. Das heißt, $g_5$ kann alle Werte von o bis $h$ annehmen.

Es wird also zu dem aus (50), (51) berechneten mittleren Energiewert noch ein kleiner Betrag hinzuzufügen sein gemäß Gleichung (63). Daß dieser klein bleibt, liegt daran, daß in (63) die Frequenz $\nu$ mit abnehmenden $g_3$, $g_4$ wächst. Es genügt hier aber festzustellen, daß der unter Berücksichtigung der Kernschwingungen zu bestimmende Energiewert größer ist als der, den man aus Formeln (50), (51) erhält. Da es im Folgenden nur auf eine untere Grenze der mittleren Energie ankommen wird, beschränke ich mich auf Anwendung der Formeln (50), (51). Dann lauten die Gleichungen für die mittlere Energie:

$$(107)\quad \overline{\alpha_1}_{n_1 n_2 \ldots} = \frac{\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_{n_2 h}^{(n_2+1)h}\int_0^h\int_0^h \left\{\frac{(g_1+g_2)^2-4g_3^2}{8\pi^2 2Mz^2(g_3,g_4)}+\alpha_4(g_3,g_4)\right\} dg_1 dg_2 dg_3 dg_4}{h^4} \quad \text{für } g_2 > 2g_3,$$

$$(108)\quad \overline{\alpha_1}_{n_1 n_2 \ldots} = \frac{\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_{n_2 h}^{(n_2+1)h}\int_0^h\int_0^h \left\{\frac{(g_1+2g_3)^2+4g_3^2}{8\pi^2 2Mz^2(g_3,g_4)}+\alpha_4(g_3,g_4)\right\} dg_1 dg_2 dg_3 dg_4}{h^4} \quad \text{für } g_2 < 2g_3.$$

Das Glied $\alpha_4$ kann wieder fortgelassen werden, da es für alle Temperaturen konstant bleibt und daher keinen Beitrag zu der spezifischen Wärme liefert. Ebenso fällt im ersten Glied $-4g_3^2$ fort. Es bleiben also folgende Integrale übrig:

$$(109)\quad \overline{\alpha_1}_{n_1 n_2} = \frac{\int\int\int\int \frac{(g_1+g_2)^2}{8\pi^2 2Mz^2(g_3,g_4)} dg_1 dg_2 dg_3 dg_4}{h^4} \qquad g_2 > 2g_3$$

$$(110)\quad \overline{\alpha_1}_{n_1 n_2} = \frac{\int\int\int\int \frac{(g_1+2g_3)^2}{8\pi^2 2Mz^2(g_3,g_4)} dg_1 dg_2 dg_3 dg_4}{h^4} \qquad g_2 < 2g_3.$$

Da $g_3$ nur zwischen o und $h$ variiert wird, ist obige Formel (109) allein nur für $g_2 > 2h$ brauchbar. Für die Elementargebiete, bei denen $g_2$ zwischen $h$ und $2h$ und zwischen o und $h$ sich ändert, müssen beide Formeln kombiniert werden. Denn in der einen Hälfte dieser Elementargebiete, wo $g_2 > 2g_3$ gilt (109), in der andern Hälfte, wo $g_2 < 2g_3$, ist Gleichung (110) zu verwenden.

Für $h \leqq g_2 \leqq 2h$ muß man für Teil I Formel (109) verwenden; die Integration von $g_1$ und $g_4$ geschieht wie immer. Dann muß man aber zunächst über $g_3$ integrieren, als obere Grenze aber $\frac{g_2}{2}$ einsetzen und schließlich wird $g_2$ von $h$ bis $2h$ integriert. Für Teil II dieses Elementargebietes wird Formel (110) verwendet und bei der Integration als untere Grenze von $g_3$ $\frac{g_2}{2}$ gesetzt. Ganz entsprechend ist die Integration in den Elementargebieten, bei denen $g_2$ die Grenzen o und $h$ hat.

Die mittlere Energie lautet, wenn man die Klammerausdrücke in (109) und (110) entwickelt, im Elementargebiet mit den Grenzen

$$(111)\quad \begin{array}{cccc} g_1 = n_1 h & g_2 = o & g_3 = o & g_4 = o \\ \text{und} & \text{und} & \text{und} & \text{und} \\ g_1 = (n_1+1)h & g_2 = h & g_3 = h & g_4 = h \end{array}$$

$$\overline{\alpha_1} = \frac{1}{h^4 8\pi^2 2M}\left\{\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_0^h\int_0^h \frac{g_1^2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_2\,dg_3\,dg_4\right.$$

$$+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_0^h\int_0^{\frac{g_2}{2}}\int_0^h \frac{2g_1 g_2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2$$

$$+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_0^h\int_0^{\frac{g_2}{2}}\int_0^h \frac{g_2^2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2 \qquad (112($$

$$+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_{\frac{g_2}{2}}^h\int_0^h\int_0^h \frac{4g_1 g_3}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2$$

$$\left.+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_{\frac{g_2}{2}}^h\int_0^h\int_0^h \frac{4g_3^2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2\right\}.$$

Im Elementargebiet mit den Grenzen

$$g_1 = n_1 h,\ (n_1+1)h;\quad g_2 = h,\ 2h;\quad g_3 = 0,\ h;\quad g_4 = 0,\ h$$

$$\overline{\alpha_1} = \frac{1}{h^4 8\pi^2 2M}\left\{\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_h^{2h}\int_0^h\int_0^h \frac{g_1^2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_2\,dg_3\,dg_4\right.$$

$$+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_0^h\int_h^{\frac{g_2}{2}}\int_h^{2h} \frac{2g_1 g_2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2$$

$$+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_0^h\int_h^{\frac{g_2}{2}}\int_h^{2h} \frac{g_2^2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2 \qquad (113)$$

$$+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_{\frac{g_2}{2}}^h\int_h^h\int_h^{2h} \frac{4g_1 g_3}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2$$

$$\left.+\int_{n_1 h}^{(n_1+1)h}\int_0^h\int_{\frac{g_2}{2}}^h\int_h^h\int_h^{2h} \frac{4g_3^2}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_1\,dg_4\,dg_3\,dg_2\right\}.$$

Die mittlere Energie für alle übrigen Elementargebiete dagegen ergibt sich nach (109) zu

$$(114)\quad \bar{a} = \frac{\left\{(n_1+n_2)^2+2(n_1+n_2)+\frac{14}{12}\right\}}{8\pi^2 2M}\int_0^h\int_0^h \frac{1}{z^2(g_3,g_4)}\,dg_3\,dg_4.$$

Es mag zuerst merkwürdig erscheinen, daß für die beiden Elementargebiete in (112) und (113) der Ausdruck der mittleren Energie scheinbar ein ganz anderer ist als in den übrigen. In Wirklichkeit unterscheiden sich aber die Formeln (112) und (113) nur unwesentlich von dem Ausdruck (114). Man sieht das sofort, wenn man die Berechnung für $z =$ konstant durchführt.

Um die spezifische Wärme berechnen zu können, müßte man die Integration in (111), (113) und (114) ausführen. Verhältnismäßig einfach ist das für die beiden ersten Glieder in (112), (113) und für (114). Es ergibt sich für das erste Glied in (112) und (113)

$$(115)\quad \frac{\left(n_1^2+n_1+\frac{1}{3}\right)}{8\pi^2 2M}\int_0^h\int_0^h \frac{dg_3\,dg_4}{z^2(g_3,g_4)}.$$

Es kommt also darauf an, diese Integrale zu berechnen. Für die klassische Theorie hat es den Wert unendlich, da nach § 1 in gröbster Annäherung $z=(ag_3+bg_4)^2$ ist, wobei $a$ und $b$ Zahlenkonstanten sind. Um aber einen von solchen Annäherungswerten möglichst unabhängigen Wert für das Integral zu erhalten, habe ich die Integration graphisch ausgeführt. Damit der bei kleinem $z$-Werte merklich werdenden relativistischen Korrektion Rechnung getragen wird, habe ich denjenigen Teil des Elementargebietes, in dem $\frac{q^2}{c^2} > \frac{1}{100}$ ($q$ Elektronengeschwindigkeit, $c$ Lichtgeschwindigkeit), einfach fortgelassen; man erhält dann natürlich nur eine untere Grenze des Energiemittelwertes.

Bedenkt man ferner noch, daß die Methode der graphischen Integration an und für sich schon einen zu kleinen Wert für das Integral liefert, so kann man das Resultat, das man auf diese Weise erhalten wird, durchaus nur als eine untere Grenze des wirklichen Wertes ansehen. Nun ergab sich auf graphische Weise unter Benutzung der in § 1 gefundenen Kurvenkonstanten $z$

$$(116)\quad \frac{1}{2Mh^3}\int_0^h\int_0^h \frac{dg_3\,dg_4}{z^2(g_3,g_4)} > \frac{1}{10^{-44}}.$$

Dieses Ergebnis ist nun schon vollkommen entscheidend für den Verlauf der Temperaturkurve der spezifischen Wärme. Rechnet man nämlich mit dem Wert $\frac{1}{10^{-44}}$ und bestimmt die Zustandssumme in (103) für eine Temperatur von 300° absolut — eine Temperatur, bei der die spezifische Wärme den Äquipartitionswert $R$ schon erreicht hat —, so ergibt sich bei einer Summation über $n_1$, daß alle Glieder, für die $n_1 > 0$ also $n_1 = 1, 2, 3 \ldots$ unmerklich klein sind, also gegen das Glied, bei dem $n_1 = 0$, zu vernachlässigen sind. Für $T = 300°$ lautet nämlich die Summe in (103), wenn $J = 6{,}545 \cdot 10^{-27}$ und $\varkappa = 1{,}36 \cdot 10^{-16}$ ist und $\overline{\alpha}_1$ aus (112), (113) oder (114) berechnet wird:

$$e^{-(1324+C_1)} + e^{-(2648+C_1)} . \qquad (117)$$

Die Konstante $C_1$ hat verschiedene positive Werte, je nachdem welche Elementargebiete für $n_2$ man betrachtet. Man sieht, welchen positiven Wert $C_1$ aber auch haben mag, stets fallen alle Glieder der Summe (117) gegen das erste fort. Das heißt, für eine Temperatur von 300° — also erst recht für tiefe Temperaturen — bleibt die eine Quantenzahl praktisch unverändert. Dann kann man aber niemals für die spezifische Wärme den Wert $R$, sondern höchstens den Wert $\frac{R}{2}$ erhalten, da nur noch $n_2$ veränderlich ist. Damit ist nun schon gezeigt, daß nach der zweiten Quantentheorie das betrachtete Modell ein vollkommen anderes Verhalten zeigt, als wir es in der Natur vorfinden.

Man kann nun aber leicht zeigen, daß die spezifische Wärme nicht einmal den Wert $\frac{R}{2}$ bei diesen Temperaturen erreicht, sondern überhaupt null ist.

Zunächst gelten für $n_2$ dieselben Folgerungen wie für $n_1$, sobald $n_2$ größer als 2 wird; denn dann gilt Formel (114), die für $n_2$ dasselbe Ergebnis wie für $n_1$ liefert. Alle Glieder, bei denen $n_2 > 2$, sind also gegen die ersten Glieder zu vernachlässigen. Es kämen für $n_2$ nur die drei Elementargebiete in Frage, für die $n_2 = 0$; $n_2 = 1$, $n_2 = 2$. Nun zeigt aber eine ganz rohe Berechnung der Integrale in (112) und (113) durch Zerlegung in Teilintegrale, daß auch für $n_2$ praktisch nur das Glied der Summe zu berücksichtigen ist, bei dem $n_2 = 0$, das heißt, bei Temperaturen bis zu 300° absolut befinden sich praktisch noch alle Moleküle im ersten Elementargebiet. Es findet also bei diesen Temperaturen überhaupt noch kein Ansteigen der spezifischen Wärme statt.

Diese krasse Diskrepanz, die zwischen dem berechneten Verhalten des Modells und der Erfahrung besteht, erklärt sich daraus, daß die zweite Quantentheorie eben auch solche Moleküle als vorhanden ansieht, bei denen die Elektronen schon sehr nahe an die Kernachse herankommen. Bei diesen ist aber der Abstand der Kerne schon sehr klein; und da nun $z$ in der Form $\frac{1}{z^2}$ in die Energiegleichung eingeht, haben bei der Mittelwertsbildung die Molekel mit kleinem Kernabstand trotz ihrer verhältnismäßig geringen Anzahl den ausschlaggebenden Einfluß.

Man könnte nun durch gewisse Annahmen dieses Ergebnis zu verbessern versuchen. Will man aber das behandelte Molekülmodell zunächst noch als richtig ansehen, so müßte man sich schon tief gehende, durch andere Tatsachen nicht gerechtfertigte Eingriffe in die Theorie erlauben, um ein besseres Ergebnis zu erzielen. Da ich von solchen Hypothesen hier Abstand nehme, so bleibt allein noch der Umstand ins Auge zu fassen, daß die Annahme von dem Bestehen schwacher molekularer Richtungsfelder falsch sein könnte. Man muß also den Fall der wirklichen Entartung noch untersuchen.

b) Physikalisch ist es nun schon sehr unwahrscheinlich, daß durch das Einschalten eines sehr schwachen Magnetfeldes z. B. die Wärmekapazität des $H_2$-Gases sich vollkommen ändern sollte. Es wird sich auch zeigen, daß auch für diesen Fall sich obiges Resultat ergibt.

Planck[1] hat für den wirklich entarteten Fall eine Quantelung des asymmetrischen Kreisels angegeben. Wendet man diese Ausführungen, ähnlich wie oben, auf unseren Fall an, so erhält man für die Energie des Modells

$$\overline{\alpha_1} = \frac{1}{8\pi^2} \frac{g^2 - 4g'^2}{2Mz^2(g_3, g_4)} + \alpha_4(g_3, g_4), \tag{118}$$

für ein Differentialelement des Phasenraumes ergibt sich

$$dg^2 dg' dg_4. \tag{119}$$

Formel (118) entspricht unserer Gleichung (50), da Planck nur den Teil des Phasenraumes in Betracht zieht, bei dem der Kegel der momentanen Drehungsachsen die $z$-Achse umschließt. Die

[1] Planck, Berl. Akad. Ber., S. 1166, 1918.

Bedeutung der Funktionen $g$ und $g'$ ist folgende: $g'$ ist identisch mit der bisher verwendeten Funktion $g_3$:

$$g' = \pi\, 2\, \mu r^2 \zeta = g_3; \tag{120}$$

$g$ ist gleich $g_1 + g_2$:

$$g^2 = 2\pi \{4 M^2 z^4 (\xi^2 + \eta^2) + 4 \mu^2 r^4 \zeta^2\}. \tag{121}$$

Es gilt demnach ganz entsprechend wie in (50)

$$g_1 + g_2 > 2 g_3,$$

hier für $g$

$$g > 2 g'.$$

Die Größe des Elementargebietes ergibt sich aus (119)

$$G_{n,n',n_4} = \int_{n_1 h}^{(n+1)h} \int_0^h \int_0^h dg^2 dg' dg_4 = (2n+1)\, h^4. \tag{122}$$

Man muß diesen Wert für $G_n$ in Gleichung (103) für die charakteristische Funktion einsetzen, dabei spielt der Ausdruck $2n+1$, der die Größe der einzelnen Elementargebiete angibt, die Rolle der Gewichtsfunktion. Berechnet man nach Formel (118) die mittlere Energie, wobei für $g'$ und $g_4$ nur das erste Elementargebiet berücksichtigt wird, so ergibt sich

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\int_{nh}^{(n+1)h} \int_0^h \int_0^h \alpha_1\, dg^2 dg' dg_4}{G_n} \qquad n > 1 \tag{123}$$

für $n = 1$ aber gilt

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\int_0^h \int_h^{2h} \int_0^{\frac{h}{2}} \frac{g_2}{16\pi^2 M z^2 (g', g_4)}\, dg_4 dg^2 dg' + \int_0^h \int_{2g'}^{2h} \int_{\frac{h}{2}}^h \frac{g^2}{16\pi^2 M z^2 (g', g_4)}\, dg_4 dg^2 dg'}{\int_0^h dg_4 \left\{ \int_h^{2h} \int_0^{\frac{h}{2}} dg^2 dg' + \int_{2g'}^{2h} \int_{\frac{h}{2}}^h dg^2 dg' \right\}}; \tag{124}$$

für $n = 0$ gilt

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\int_0^h \int_{2g'}^h \int_0^{\frac{h}{2}} \frac{g^2}{16\pi^2 M z^2 (g', g_4)}\, dg_4 dg^2 dg'}{\int_0^h \int_{2g'}^h \int_0^{\frac{h}{2}} dg_4 dg^2 dg'}. \tag{125}$$

Vergleicht man die Ausdrücke (112), (113), (114) mit denen in Gleichung (123), (124), (125), so ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung zwischen beiden. Der wesentliche Unterschied zwischen ihnen besteht darin, daß alle Glieder, bei denen die zweite Energieformel benutzt wurde, in obigen Gleichungen fortfallen, da hier nur ein Teil des Phasenraumes berücksichtigt wurde. Interessant ist es, daß die Abhängigkeit der Funktion $g$ von $g'$ ($g > 2g'$) in dem eindeutigen Fall in der Energieformel selbst zum Ausdruck kommt, während die Quantenfunktionen selbst unabhängig voneinander sind.

Die Gleichungen (123), (124) und (125) ergeben nun für die spezifische Wärme dasselbe Resultat wie die früheren Gleichungen: denn wie man durch direkten Vergleich der einzelnen Integrale sieht, unterscheiden sich die nunmehr erhaltenen Werte der mittleren Energie von den früheren nur durch einen Faktor von der Größenordnung 2.

Unter der Annahme mithin, daß ein Fall der Entartung vorliegt, würde das betrachtete Molekülmodell ebenfalls ein ganz anderes Verhalten zeigen, als wir es in der Natur feststellen. Für dieses wenig befriedigende Ergebnis könnte man bei dem Fall der Entartung vielleicht die spezielle Wahl der Quantenfunktionen in (119) verantwortlich machen; denn von dem Gesichtspunkt des nicht eindeutigen Systems ließe sich möglicherweise auch noch eine andere Einteilung des Phasenraumes rechtfertigen. (Bei dem zuerst behandelten nicht entarteten System ist eine solche Unbestimmtheit nicht vorhanden; denn dort ist die Wahl der Quantenfunktionen eindeutig durch die Theorie vorgeschrieben.) Es ist aber nicht einzusehen, wie die Wahl anderer Quantenfunktionen ein mit der Erfahrung besser übereinstimmendes Verhalten des Modells herbeiführen soll. Man muß daher auch vom Standpunkt der zweiten Theorie sagen, das vorliegende Molekülmodell kann noch kein genaues Abbild des wirklichen Wasserstoffmoleküls sein.

In § 3a, b haben wir gesehen, daß auf Grund der ersten Theorie die Modelle nur der Größenordnung nach den richtigen Verlauf der spezifischen Wärme zeigten (von einer Übereinstimmung war aber auch da nicht zu sprechen), die zweite Theorie liefert jedoch für die spezifische Wärme nicht einmal die richtige Größenordnung. Dies könnte den Anschein erwecken,

als ob die erste Quantentheorie die Naturvorgänge besser zum Ausdruck bringt als die zweite. Ich glaube jedoch, daß dieser Schluß aus folgendem Grunde noch nicht genügend bewiesen ist. Die Differenzen zwischen den Erfahrungswerten und denen, die die Modelle liefern, sind auch nach der ersten Theorie so groß, daß man nur durch eine umfassende Änderung der Annahme über die Elektronenbewegung zu einem besseren Resultate kommen kann. Geht man aber von der Annahme ab, daß die Elektronen sich symmetrisch um die Molekülachse in einer Ebene bewegen, so ist die Abhängigkeit des Kernabstandes von der Elektronenbewegung und damit von den Quantenfunktionen so vollkommen anders, daß dann auch vom Standpunkt der zweiten Theorie es sehr wohl möglich ist, daß das Modell ein mit der Erfahrung übereinstimmendes Verhalten zeigen würde.

## Zusammenfassung.

Als wesentliches Ergebnis vorliegender Arbeit seien folgende Punkte hervorgehoben:

1. Es wird ein graphisches Verfahren angegeben, das die Berechnung des Kernabstandes und der inneren Energie des Bohr-Debyeschen, von Planck erweiterten Molekülmodells gestattet, bei denen sich die Elektronenbewegung beliebig aus Rotationen und Pendelungen zusammensetzt.

2. Die für die gesamte Energie des Modells gefundene Formel erweist sich für den Fall reiner Kreisbahnen der Form nach als identisch mit der von Reiche und Epstein angegebenen Energiegleichung des starren symmetrischen Kreisels. Es wird gezeigt, daß diese Formeln auch dann gelten, wenn man das Modell nicht mehr als starren Körper behandelt, sondern auch die Eigenschwingungen im Modell, z. B. die Schwingungen der Kerne, gegeneinander berücksichtigt.

3. Es wird sodann die spezifische Wärme nach der ersten Quantentheorie für die verschiedenen modellmäßigen Möglichkeiten berechnet; zunächst unter der Annahme, daß die Moleküle sich in einem schwachen Richtungsfeld befinden. Der Fall des Pendelmodells (kein mechanisches Moment in Richtung der Molekülachse) ist identisch mit dem von Reiche behandelten Fall, wobei nach Reiche eine angenäherte Übereinstimmung mit der Erfahrung nur unter der künstlichen Annahme möglich ist, daß alle Nullzustände von $n_2 = 0$ verboten sind. Das Trägheitsmoment der der experimentellen Kurve am besten angepaßten Kurve ist aber über zweimal so groß als das Trägheitsmoment des Modells. — Hat das Modell hingegen ein mechanisches Moment längs der Molekelachse (also wie beim Debyeschen Modell), so sind die bisherigen Berechnungen der spezifischen Wärme nicht anwendbar. Es ergibt sich für diesen Fall für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eine bei 270° um zirka 20% zu tief liegende Kurve. Eine Übereinstimmung mit der Erfahrung besteht also nicht.

Auch ist das Trägheitsmoment der der experimentellen Kurve noch am besten angepaßten berechneten Kurve 1,5 mal größer als die Trägheitsmomente des Modells (4,35 gegen $2{,}8125 \cdot 10^{-41}$). Sodann wurde die Annahme der wirklichen Entartung der Berechnung zugrunde gelegt. Hierbei ergibt sich für das Pendelmodell ohne jegliche Nebenannahmen die den Messungen am ehesten entsprechende Rotszayn-Reichesche Kurve. Die Differenz zwischen dem aus der Kurve ermittelten und dem modellmäßigen Wert des Trägheitsmomentes bleibt natürlich bestehen. Für das Modell mit kreisenden Elektronen ergibt sich eine bei tiefen und mittleren Temperaturen mit der Erfahrung gut übereinstimmende Kurve; bei hohen Temperaturen (270°) verläuft diese jedoch um über 8% zu tief, wobei das der besten Kurve entsprechende Trägheitsmoment $5{,}65 \cdot 10^{-41}$ beträgt, gegen $2{,}8125 \cdot 10^{-41}$, den Wert des Modells. Auch wenn man von der der Arbeit zugrunde liegenden Annahme zweiquantiger Elektronenkreisbahnen abgeht und diese als einquantig voraussetzt, erhält man kein mit der Erfahrung übereinstimmendes Ergebnis. An diesem Ergebnis wird durch Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Trägheitsmomentes mit der Rotationsgeschwindigkeit der Kerne nichts geändert.

4. Es wird sodann die zweite Quantentheorie der Berechnung zugrunde gelegt. Diese wird aber nicht nur auf die Bewegung der Kerne, sondern auch auf die der Elektronen angewendet. Es ergibt sich sowohl für den eindeutigen als auch den entarteten Fall ein vollkommen anderes Verhalten, als wir es in der Natur vorfinden. Die spezifische Wärme würde erst bei über 1000° einen leichten Anstieg zeigen. Dieses vollkommen abweichende Verhalten erklärt sich daraus, daß die Moleküle mit sehr kleinem Kernabstand trotz ihrer verhältnismäßig geringen Anzahl für den Energiemittelwert fast allein ausschlaggebend sind.

## Lebenslauf.

Ich bin am 5. Februar 1896 zu Berlin geboren (evangelisch). 1906 trat ich in die Sexta des Joachimsthalischen Gymnasiums ein. Von Untertertia an besuchte ich die Herderschule (Westend). An dieser bestand ich Ostern 1916 meine Abiturientenprüfung. Ich widmete mich dann an der Universität Berlin dem Studium der Physik und Chemie. Während der Jahre 1917/18 war ich teilweise im Hilfsdienst am Kaiser-Wilhelms-Institut für physikalische Chemie tätig.

Vorlesungen habe ich bei folgenden Herren gehört: Prof. Rubens, Planck, Nernst, Dziobeck, Schur, Knopp, Born, Frank, Rosenheim und Reiche.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Planck für die Förderung und Unterstützung, die er mir während der Arbeit hat zuteil werden lassen, meinen herzlichen Dank auszusprechen.